This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3433 06275224 5

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1903.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXVIII.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1903

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
297230
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1934 L

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDE DE QUELQUES SELS D'URANIUM;

PAR M. ŒCHSNER DE CONINCK (1).

Ce Mémoire est divisé en deux Parties; dans la première j'étudie le sulfate uranique; dans la seconde, le sulfate uraneux.

I.

J'ai préparé le sulfate uranique en traitant l'oxyde uranique par l'acide sulfurique pur et concentré. L'oxyde uranique avait été préparé lui-même par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur une solution moyennement concentrée d'azotate d'uranium pur dans l'eau (il faut employer la quantité d'alcali strictement nécessaire); le précipité est jeté sur un filtre, soumis à des lavages prolongés au moyen d'eau chaude, puis desséché. Ainsi obtenu, l'oxyde uranique est pur et ne renferme pas d'ammoniaque, ainsi que je m'en suis assuré.

Le sulfate uranique, lorsqu'il est bien cristallisé, est un sel jaune clair qui renferme 3^{mol} d'eau de cristallisation. Desséché au-dessus de l'acide sulfurique pendant une journée, puis porté à 100°, au-dessus d'un bain-marie, il perd environ $1,5H^2O$.

(1) Recherches faites à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Il faut le porter à 110°-115° pour lui faire perdre en plus 0,5 H^2O. La troisième molécule d'eau ne se sépare qu'au-dessus de 175°, température moins élevée que celle indiquée par Ebelmen.

Le sulfate à 1^{mol} d'eau regagne assez rapidement $2H^2O$ pour donner le sel normal

$$SO^4(UO)^2 + 3H^2O,$$

lorsqu'on l'expose à une atmosphère humide.

Calciné au rouge sombre, le sulfate normal abandonne son eau d'abord, puis il se sépare une certaine proportion d'anhydride sulfurique; finalement, il y a départ d'anhydride sulfureux mélangé à de l'oxygène. Le résidu, dans ce cas, est constitué par du sesquioxyde U^2O^3, qui se présente sous sa modification orange, et qui est mélangé avec un peu d'oxyde uranoso-uranique vert. On a donc deux phases :

$$\textit{Première phase :}\ SO^4(UO)^2 = \begin{cases} U^2O^3 + SO^3 \\ U^2O^3 + SO^2 + O; \end{cases}$$

$$\textit{Deuxième phase :}\ 3\,U^2O^3 = 2\,(U^3O^4) + O.$$
Oxyde vert.

Lorsque la calcination du sulfate normal est brusque et rapide, il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, et il se produit tantôt de l'oxyde vert, tantôt de l'oxyde noir

$$2(U^2O^3) = U^4O^5 + O\ (^1).$$
Oxyde noir.

J'ai déterminé la densité des solutions du sulfate uranique dans l'eau pure et dans l'acide sulfurique étendu ($d = 1,168$).

---

(1) Je crois devoir faire remarquer ici que, dans les calcinations des composés et sels divers de l'uranium, à température élevée, il se fait toujours un mélange d'oxyde vert et d'oxyde noir. Ce mélange, à l'analyse, ne fournit naturellement pas des nombres parfaitement concordants. De là vient qu'un certain nombre d'auteurs ont considéré les deux formules U^3O^4 et U^4O^5 comme approximatives. D'après les analyses que j'ai faites sur des produits soigneusement triés, je pense qu'elles doivent être maintenues.

Densités des solutions aqueuses.

Températures.	Quantités de sel dissous pour 100.	Densités.
+14°	1	1,0062
+15,5	2	1,0113
+11,3	3	1,0172
+10,2	4	1,0229
+10,2	5	1,0280
+10	6	1,0338
+14	7	1,0389
+15,6	8	1,0442
+11	9	1,0503
+10,3	10	1,0557
+11,4	11	1,0612
+11,6	12	1,0669

Densités des solutions du sel dans SO^4H^2 ($d = 1,168$).

Températures.	Quantités de sel dissous pour 100.	Densités par rapport à SO^4H^2.	Densités par rapport à l'eau.
+20°,6	1	1,0050	1,1738
+22,2	2	1,0082	1,1775
+21,1	3	1,0129	1,1880
+22,7	4	1,0165	1,1872
+22,3	5	1,0204	1,1918

Chaleur de dissolution du sel dans l'eau. — L'expérience a été faite à + 17°,3 avec un excès d'eau; j'ai trouvé que la chaleur de dissolution du sel cristallisé était égale à $+ 5^{Cal},5$. Ce nombre est un peu plus fort que celui ($+ 5^{Cal},1$) qui est indiqué dans les Traités classiques.

Indices de réfraction. — J'ai mesuré les indices des solutions aqueuses du sel à 8 pour 100 et à 10 pour 100.

(a) Solution à 8 pour 100 : $n = 1,365$;

(b) Solution à 10 pour 100 : $n = 1,371$.

Solubilités. — J'ai étudié ensuite la solubilité du sel dans l'eau pure. Le sel que j'ai employé pour ces expé-

riences avait été finement pulvérisé et abandonné pendant 48 heures au-dessus de l'acide sulfurique; il était exempt de sels basiques.

A + 13°,2, 1 partie de sulfate uranique se dissout dans 5,3 parties d'eau pure.

A + 14°,1, 1 partie du sel se dissout dans 5,16 parties d'eau pure.

A + 15°,1 partie du sel se dissout dans 4,96 parties d'eau pure.

A + 15°,5, 1 partie du sel se dissout dans 4,88 parties d'eau pure.

On peut dire que, à la température ordinaire, 1 partie de $SO^4(UO)^2 + 3H^2O$ se dissout dans 5 parties d'eau distillée (nombre moyen).

J'ai déterminé la solubilité du sulfate uranique dans un certain nombre d'autres dissolvants.

Alcool à 85° : à + 16°,7, 1 partie du sel se dissout dans 37,9 parties d'alcool; à + 15°,8, 1 partie du sel se dissout dans 38,6 parties du même véhicule.

Acide chlorhydrique blanc concentré ordinaire: à + 12°,8, 1 partie du sel se dissout dans 3,4 parties d'acide; à + 13°,6, 1 partie du sel se dissout dans 3,25 parties du même acide.

Acide bromhydrique pur ($d = 1,21$): à + 12°,9, 1 partie du sel se dissout dans 5,9 parties d'acide; à + 11°,2, 1 partie du sel se dissout dans 6,1 parties du même acide.

Acide azotique blanc concentré ordinaire: à + 12°,3, 1 partie du sel se dissout dans 10,8 parties d'acide; à + 10°,8, 1 partie du sel se dissout dans 11,2 parties du même acide.

Acide sulfurique ($d = 1,138$): à + 12°,7, 1 partie du sel se dissout dans 4,3 parties d'acide; à + 14°, 1 partie du sel se dissout dans 4,1 parties du même acide.

J'ajoute que le sel est beaucoup moins soluble dans l'acide sulfurique très concentré; par suite de la formation

de sels acides, la détermination de la solubilité ne donne que des résultats douteux.

Eau régale (à volumes égaux d'acides chlorhydrique et azotique concentrés) : à $+15°,4$, 1 partie du sel se dissout dans 5,6 parties d'eau régale; à $+16°,4$, 1 partie du sel se dissout dans 5,47 parties du même mélange.

Acide sélénique ($d = 1,4$) : à $+15°,3$, 1 partie du sel se dissout dans 3,7 parties de cet acide.

Acide formique très concentré : le sulfate uranique y est à peine soluble.

Acide acétique glacial : même résultat que pour l'acide précédent.

Cette différence, au point de vue de la solubilité, entre les acides minéraux et les acides organiques, mérite d'être notée.

Électrolyse du sulfate uranique (1). — J'ai employé des solutions aqueuses renfermant environ 4^g du sel pour 50^{cm^3} d'eau distillée.

Je me suis tout d'abord servi d'une pile de trois éléments au bichromate de potassium; ensuite, j'ai fait agir le courant fourni par la Compagnie d'électricité de la ville, en introduisant les résistances jugées nécessaires.

La solution du sulfate uranique avait été placée dans un tube en U; les deux électrodes étaient constituées par des lames minces de platine; enfin le tube en U était plongé lui-même dans un cristallisoir plein d'eau à la température ordinaire.

Avec un courant d'environ 1 ampère, j'ai obtenu les résultats suivants :

Il s'est d'abord déposé de l'hydrate jaune, U^2O^3, $2H^2O$, adhérant à la lame négative. Au bout d'un certain temps, le liquide contenu dans la branche négative s'est troublé,

(1) Ces expériences ont été faites avec l'aide de M. Camo, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, que je tiens à citer et à remercier ici.

et il s'est formé un dépôt vert olive, constitué par de l'oxyde vert et un peu de sulfate basique.

Dans une autre série d'expériences, le tube en U a été retiré du cristallisoir plein d'eau; dans ces conditions, l'échauffement s'est produit, et il s'est déposé de l'oxyde noir, U^4O^5, non pyrophorique.

J'ai alors filtré la solution, et j'ai soumis le *filtratum* à l'électrolyse, en ayant soin de refroidir le tube en U; il ne s'est formé que de l'hydrate jaune, ce qui est bien conforme aux résultats obtenus dans les premières expériences.

Action des radiations violettes et indigo sur les solutions de sulfate uranique. — Le sel a été dissous dans l'eau distillée neutre, de manière à former une solution de concentration moyenne, puis celle-ci a été additionnée d'alcool marquant 85°, et exposée d'abord à la lumière blanche. Il s'est déposé bientôt du sulfate uraneux suivant la réaction bien connue d'Ebelmen; mais je ferai observer que ce sel était mélangé avec une petite quantité de sulfate basique.

Le tout a été abandonné au soleil dans un châssis fermé par un verre violet: j'ai vu se produire peu à peu un dépôt violacé (hydrate d'oxyde uranoso-uranique), puis le dépôt est devenu complètement noir et renfermait l'oxyde U^4O^5.

En lumière indigo, les phénomènes se sont produits à peu près de la même manière, mais un peu plus lentement.

En lumière diffuse, les solutions hydro-alcooliques de sulfate uranique n'ont rien laissé déposer. Ce n'est qu'au bout de 6 mois que j'ai pu observer la formation d'une très petite proportion de sulfate uraneux.

II.

J'ai préparé le sulfate uraneux en attaquant l'hydrate uraneux pur par l'acide sulfurique étendu.

Pur et cristallisé, le sulfate uraneux répond à la for-

mule $SO^4U + 4H^2O$; c'est un sel vert clair, légèrement déliquescent, qui n'est pas très oxydable.

J'ai mesuré la densité de quelques solutions aqueuses. Voici les résultats que j'ai obtenus avec la balance de précision :

Densité des solutions aqueuses de SO^4U *cristallisé.*

Températures.	Quantités pour 100 de sel dissous.	Densités.
+16°	1	1,0058
+16,8	2	1,0107
+16	3	1,0165
+17,8	4	1,0218
+17,2	5	1,0272
+18	6	1,0320
+18,3	7	1,0379
+17,4	8	1,0429
+15,2	9	1,0485
+15,6	10	1,0539

J'ai mesuré ensuite les densités des solutions du même sel dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus.

Densités des solutions de SO^4U *cristallisé dans* SO^4H^2 ($d = 1,14$).

Températures.	Quantités pour 100 de sel dissous.	Densités par rapport à SO^4H^2.	Densités par rapport à l'eau.
+18,7°	1	1,0038	1,1442
+18,3	2	1,0083	1,1494
+17,4	3	1,0123	1,1539
+17,6	4	1,0162	1,1583
+18,1	5	1,0204	1,1626

Densités des solutions de SO^4U *cristallisé dans* HCl ($d = 1,046$).

Températures.	Quantités pour 100 de sel dissous.	Densités par rapport à HCl.	Densités par rapport à l'eau.
+16°	1	1,0063	1,0525
+17	2	1,0109	1,0572
+18	3	1,0154	1,0619
+18,4	4	1,0199	1,0667
+17,6	5	1,0243	1,0714

Solubilités. — J'ai étudié la solubilité du sulfate uraneux cristallisé dans l'eau pure, mais j'ai rencontré une difficulté qui m'a tout d'abord empêché d'obtenir des résultats satisfaisants. En effet, l'eau exerce une action décomposante sur le sulfate uraneux et le transforme en sels basiques. Ebelmen, qui a étudié le premier cette intéressante question, a obtenu et décrit un sel auquel il assigne la formule

$$SO^4U + UO + 2H^2O.$$

En variant les conditions de l'expérience, j'ai obtenu un sel renfermant un léger excès de base. L'analyse, en effet, m'a donné des nombres conduisant très sensiblement à la formule

$$[SO^4U, UO + 0,5UO], 2H^2O$$

ou bien

$$2[SO^4U, UO] + UO + 4H^2O.$$

Ce dernier sel se distingue du sel d'Ebelmen par une solubilité beaucoup moins grande dans les acides minéraux, et surtout dans l'acide sulfurique étendu.

Pour déterminer la solubilité du sulfate uraneux cristallisé dans l'eau, j'ai reconnu qu'il fallait faire les expériences à une température peu élevée. De cette manière, on évite, autant que possible, l'action décomposante *immédiate* de l'eau. Le sulfate uraneux, étant légèrement déliquescent, a d'abord été pulvérisé, puis placé dans une atmosphère bien sèche pendant 3 jours; alors, j'ai mesuré la solubilité, en prenant la précaution d'ajouter l'eau *peu à peu et lentement*. Les expériences ont été faites à des températures inférieures à la température ordinaire.

A $+13°$, 1 partie du sel se dissout dans 4,23 parties d'eau distillée.

A $+11°,3$, 1 partie du sel se dissout dans 4,3 parties du même véhicule.

A $+9°,1$, 1 partie du sel se dissout dans 4,4 parties d'eau distillée.

Les liqueurs provenant de ces trois expériences concordantes ont été placées dans une salle de mon service où la température reste sensiblement constante, et où il ne pénètre que peu de lumière. Or, la solution à $+13°$ a laissé déposer une petite quantité de sel basique au bout de 24 heures; la solution à $+11°,3$ a laissé déposer une faible proportion de sel basique au bout de 30 heures environ; la solution à $+9°,1$ a donné un résultat semblable au bout de 38 heures.

On voit, d'après cela, combien ces déterminations sont délicates; on arrive aussi à cette conclusion que la formation du sel basique paraît être fonction de la température.

J'ai déterminé les solubilités du sulfate uraneux cristallisé dans quelques autres milieux; j'ai employé les acides étendus à cause de la solubilité extrêmement faible du sel dans les acides minéraux concentrés.

Acide chlorhydrique (*étendu de* 4^{vol} *d'eau*) : à $+9°,2$, 1 partie du sel se dissout dans 5,74 parties de l'acide.

A $+9°,2$, 1 partie du sel se dissout dans 5,86 parties du même dissolvant.

Acide azotique blanc (*étendu de* 4^{vol} *d'eau*) : à $+11°,2$, 1 partie du sel se dissout dans 5,4 parties d'acide; à $+10°,3$, 1 partie du sel se dissout dans 5,55 parties du même acide.

Acide sélénique (l'acide liquide de $d = 1,40$ est étendu de 4^{vol} d'eau) : à $+10°,7$, 1 partie du sel se dissout dans 4,66 parties d'acide; à $+11°,4$, 1 partie du sel se dissout dans 4,57 parties du même acide.

Alcool à 94° (*étendu de* 4^{vol} *d'eau*) : à $+10°,4$, 1 partie du sel se dissout dans 8 parties de l'alcool; à $+9°,6$, 1 partie du sel se dissout dans 8,2 parties du même véhicule.

Acide sulfurique (*étendu de* 4^{vol} *d'eau*) : à $+10°,9$, 1 partie du sel se dissout dans 6,42 parties du liquide;

à $+11°,7$, 1 partie du sel se dissout dans 6,36 parties de l'acide; à $+9°$, 1 partie du sel se dissout dans 6,5 parties de l'acide; à $+10°$, 1 partie du sel se dissout dans 6,45 parties du même acide.

Acide bromhydrique étendu (HBr saturé : 1^{vol}; H^2O : 4^{vol}) : à $+14°,2$, 1 partie du sel se dissout dans 4,23 parties de l'acide; à $+15°$, 1 partie du sel se dissout dans 4 parties du même solvant.

Acide acétique étendu ($C^2H^4O^2$ conc. : 1^{vol}; H^2O : $4^{vol},5$); à $+14°,4$, 1 partie du sel se dissout dans 4,3 parties de l'acide; à $+15°,5$, 1 partie du sel se dissout dans 4,1 parties du même acide.

Acide acétique étendu ($C^2H^4O^2$ + aq. : 1^{vol}; H^2O : 2^{vol}; à $+15°,9$, 1 partie du sel se dissout dans 3,85 parties de la liqueur; à $+16°,5$, 1 partie du sel se dissout dans 3,72 parties de la même liqueur.

Électrolyse du sulfate uraneux cristallisé. — J'ai électrolysé ce sel dans les mêmes conditions que le sulfate uranique (*voyez* plus haut), et j'ai obtenu exactement les mêmes résultats, ce qui montre bien que, sous l'influence du courant électrique, le sulfate uraneux a été oxydé.

Action du sulfate uraneux sur les chlorures d'or et de platine. — J'ai mélangé, volume à volume, des solutions aqueuses très étendues de sulfate uraneux et de chlorure d'or, et la liqueur a été placée dans l'obscurité; une certaine quantité d'or s'est précipitée très lentement, sous la forme de paillettes extrêmement ténues, surnageant la liqueur, et douées d'un bel éclat métallique. A la lumière solaire, la précipitation a été un peu plus rapide, et a augmenté dans une certaine mesure.

J'ai mélangé, dans un petit matras, des solutions aqueuses étendues des deux sels; j'ai chauffé petit à petit jusqu'à l'ébullition, mais il ne s'est produit aucune réaction; le matras a été abandonné dans l'obscurité et, 48 heures après, il n'y avait pas signe de précipitation.

J'a expérimenté de la même manière avec des solutions queuses très étendues de sulfate uraneux et de chlorure platinique. Dans l'obscurité, il ne s'est rien produit; en lumière diffuse, je n'ai vu apparaître aucune réaction, même au bout de 17 jours. Par contre, aussitôt que la liqueur a été exposée à la grande lumière du soleil, le sulfate uraneux a été oxydé à l'état de sulfate uranique, et celui-ci a été partiellement décomposé avec formation de sulfate basique qui s'est rapidement précipité.

RECHERCHES SUR QUELQUES SELS COMPLEXES DE L'OSMIUM HEXAVALENT;

PAR M. L. WINTREBERT.

INTRODUCTION.

De tous les métaux de la famille du platine l'osmium est peut-être celui qui se prête le plus mal aux recherches chimiques, et ceux qui apportent une contribution a l'étude de cet élément ne manquent pas, en général, d'énumérer les difficultés qu'ils ont rencontrées au cours de leur travail (1). C'est le prix élevé du métal; ce sont la faible stabilité de ses combinaisons au contact de l'eau, l'extrême facilité avec laquelle il se transforme en peroxyde volatil OsO^4; ce sont enfin les propriétés toxiques

(1) H. MORAHT et C. WISCHIN, *Beiträge zur Kenntniss des Osmiums* (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, 1893, p. 153). — M. VÈZES, *Sur les combinaisons salines de l'osmium* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 29 juin 1899). — A. ROSENHEIM et E. SASSERATH, *Zur Kenntniss des Osmiums* (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXI, août 1899, p. 122). — L. BRIZARD, *Recherches sur la réduction des composés nitrosés du ruthénium et de l'osmium* (*Thèse*, Paris, 1900, p. 70).

de ce peroxyde, bien connu des naturalistes sous le nom d'*acide osmique*.

On ne peut s'étonner, après cela, que l'étude de l'osmium soit si peu avancée, et que, parmi les dérivés de cet élément, les composés nettement définis figurent en si petit nombre. Toutefois ce fait paraît relever aussi d'une autre cause : le caractère métalloïdique du métal et le peu de compte qu'on en a tenu. Sans doute, l'existence de cet oxyde volatil, qui permit à Tennant de séparer l'osmium des autres éléments contenus dans le sable platinifère, avait frappé l'attention des premiers chimistes : Berzélius rapprochait le nouveau corps de l'arsenic ; Dumas, du tellure ; mais, dans la pratique, on ne l'en traitait pas moins comme les autres métaux, on étudiait surtout ses chlorures, ses oxydes, ses sulfures, etc. De là le vague et l'incertitude des résultats obtenus ; car ces divers produits se présentent rarement à l'état cristallin, si l'un d'eux prend naissance dans une réaction, d'autres corps, bien souvent, se forment en même temps que lui, dont il est très difficile de le séparer. D'une manière générale, ce n'est point parmi les sels analogues aux sels ordinaires, dans lesquels le métal remplace l'hydrogène d'un acide, qu'il faut chercher les dérivés osmiques les mieux caractérisés ; on les trouvera parmi les sels d'acides complexes où l'osmium figure dans le radical acide et où le rôle d'élément basique est joué par un autre métal, un métal alcalin par exemple.

Il suffit, pour s'en rendre compte, de consulter la liste des combinaisons de l'osmium les plus importantes, c'est-à-dire nettement cristallisées et facilement obtenues à l'état de pureté. Si l'on met à part les corps ammonio-métalliques et le peroxyde OsO^4, cette liste, il y a quelques années, comprenait uniquement les composés suivants (la formule inscrite en regard de chaque groupe est celle de son principal représentant, le sel potas-

sique) :

Osmiocyanures	$Os(CAz)^6K^4$,
Chloroosmites	$OsCl^6K^3$,
Chloroosmiates	$OsCl^6K^2$,
Osmiates	OsO^4K^2,
Osmiamates	OsO^3AzK.

Soit par lui-même, soit par ses combinaisons (1), l'osmium se comporte donc comme un métalloïde; pareil caractère appartient à tous les métaux de son groupe, mais il le possède au plus haut degré, il est, selon l'expression de Sainte-Claire Deville et Debray, le *métalloïde de la famille du platine*.

Une telle propriété doit évidemment guider le chimiste dans les recherches qu'il entreprend sur ce métal; puisque l'étude des sels complexes de l'osmium s'annonce comme la plus accessible, il doit tout d'abord lui consacrer ses efforts. Il se proposera donc de former des composés semblables à ceux qui viennent d'être cités, soit en réalisant des circonstances analogues à celles qui permettent leur production, soit en essayant sur eux quelque réaction nouvelle, soit en usant de tout autre procédé que la réflexion pourra lui suggérer; mais il aura soin, dans toute hypothèse, d'opérer en présence d'un métal alcalin qui fournira l'élément basique de la combinaison à obtenir.

Une autre préoccupation devra lui être également familière : celle de relier entre eux les corps déjà existants et

(1) Divers auteurs voient, dans ces combinaisons renfermant deux métaux, non des sels d'acides complexes, mais des sels doubles de l'osmium et de l'autre métal. Ils ne disent pas chloroosmiate de potassium, mais tétrachlorure d'osmium et chlorure de potassium; au lieu de la formule unitaire $OsCl^6K^2$, ils écrivent $OsCl^4, 2KCl$. Le différend n'existe pas seulement à propos de l'osmium, on le retrouve à l'occasion de tous les métaux susceptibles de former des composés de ce genre. Le système adopté ci-dessus sera seul employé dans tout le cours de ce mémoire; il tend d'ailleurs à prévaloir aujourd'hui comme expliquant mieux les propriétés des sels en question et, particulièrement, les relations de substitution qu'ils présentent entre eux.

d'établir leurs relations avec les sels nouveaux qu'il aura formés. Comment, en effet, ne pas remarquer le défaut d'unité du tableau reproduit plus haut? Autant de composés, autant de types différents; on peut même dire que chacun se rattache à une valence particulière du métal précieux. Le contraste est grand avec l'ordre et la symétrie que présentent les dérivés de certains éléments voisins, comme le platine et le palladium. Platisels et palladisels, platosels et palladosels (1), toutes les combinaisons salines de ces deux métaux peuvent être rangées en l'une ou l'autre de ces catégories. Les sels complexes de l'osmium ne se classeront jamais aussi simplement, on peut en être certain dès maintenant. Ce n'en serait pas moins une faute que de les considérer toujours isolément; ces composés, en effet, se placeront d'autant mieux au premier rang dans l'étude chimique du métal qu'ils constitueront des groupes plus compacts, ayant entre eux des liens bien déterminés. Or, jusqu'en ces derniers temps, ce travail d'unification a été presque totalement négligé.

Les travaux publiés récemment sur l'osmium (2) se sont généralement (3) inspirés des considérations qui viennent d'être exposées (4). Leur nombre relativement important permet de supposer que l'étude de cet élément sera pro-

(1) Les formules générales des platisels et palladisels sont PtX^6M^2, PdX^6M^2; celles des platosels et palladosels, PtX^4M^2, PdX^4M^2; X représente un radical acide monovalent, M un métal monovalent.

(2) *Cf.* les mémoires cités plus haut et aussi : A. Rosenheim, *Zur Kenntniss des Osmiums* (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXIV, juillet 1900, p. 420). — A. Werner et K. Dinklage, *Ueber nitrilopentachloro-osmiumsäure Salze und die Constitution der Osmiumsäure* (*Ber. d. deut. chem. Ges.*, 34e année, septembre 1901, p. 2698).

(3) La seule exception à faire concerne le travail de MM. Moraht et Wischin (*voir* plus haut). Ces savants n'ont pas assez tenu compte du caractère métalloïdique de l'osmium; leur mémoire paraît y avoir perdu en intérêt et en précision, il n'en demeure pas moins important du fait de l'acide osmique dont ils ont démontré l'existence.

(4) La plupart de ces considérations ont été développées en diverses communications faites par M. M. Vèzes à la *Société des Sciences*

chainement assez développée. Cela est d'autant plus à souhaiter que le corps découvert en 1804 par Tennant n'est plus aujourd'hui une simple curiosité de laboratoire, il a pris rang parmi les métaux industriels depuis que Auer von Welsbach a déposé son brevet pour la construction des lampes à incandescence à filament d'osmium.

Le point de départ du présent travail est un sel que M. M. Vèzes a obtenu, pour la première fois, en traitant une dissolution potassique de peroxyde d'osmium par l'acide oxalique (1). Une étude attentive de ce nouveau dérivé a conduit à lui attribuer la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2,2H^2O,$$

et à le rapprocher d'un sulfite complexe

$$OsO^2(SO^3Na)^4Na^2,5H^2O$$

signalé peu de temps après par MM. A. Rosenheim et E. Sasserath (2), et préparé d'une manière analogue : action d'un courant de gaz sulfureux sur une solution sodique de peroxyde d'osmium.

On voit facilement que les deux sels dérivent d'une formule générale unique

$$OsO^2X^4M^2,$$

dans laquelle X représente un radical acide monovalent, ou X^2 un radical acide divalent et M un métal monovalent. Par suite, il y avait lieu d'espérer qu'on pourrait former des combinaisons du même type dans lesquelles les X seraient remplacés par d'autres radicaux acides AzO^2, Cl, Br, etc. De telles substitutions, en effet, se ren-

---

physiques et naturelles de Bordeaux (Cf. *Procès-verbaux des séances* du 30 avril 1896, du 17 mars 1898, du 29 juin 1899 et du 18 juillet 1901).

(1) M. VÈZES, *loc. cit.*, séance du 29 juin 1899.

(2) A. ROSENHEIM et E. SASSERATH, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXI, août 1899, p. 124.

contrent fréquemment dans la chimie de plusieurs métaux de la famille du platine. L'expérience a confirmé ces prévisions; la formule précédente caractérise tout un ensemble de composés, le plus important peut-être de tous ceux que l'osmium a fournis jusqu'à présent.

De plus, au cours de ces premières recherches s'est révélée l'existence de toute une série de sels dont la formule générale

$$OsO^3X^2M^2$$

ne diffère de la précédente que par la substitution à deux X d'un atome d'oxygène, la signification de X et de M étant d'ailleurs la même. Ce second ensemble de composés peut donc être considéré comme intermédiaire entre les dérivés du premier type et les osmiates

$$OsO^4M^2.$$

Les deux familles de sels ont d'ailleurs avec les osmiates les relations les plus étroites, l'osmium y est affecté de la même valence, et le titre exact de cette étude serait : Recherches sur quelques sels complexes de l'*osmium hexavalent*.

Cependant, on trouvera plus loin un chapitre consacré aux dérivés de l'osmium quadrivalent et de l'osmium trivalent. Plusieurs combinaisons nouvelles y seront décrites, en particulier un chloroosmiate nitrosé de potassium tout à fait analogue au chlororuthénate nitrosé de A. Joly $Ru(AzO)Cl^5K^2$, et dont l'importance est manifeste au point de vue du rapprochement de l'osmium et du ruthénium; mais c'est l'étude même des précédents composés qui a conduit à ces résultats. Loin d'enlever au présent travail son homogénéité, ce chapitre ne fait que le compléter en établissant des relations intéressantes entre les combinaisons du métal hexavalent et presque tous les autres dérivés osmiques.

Les recherches dont l'exposé va suivre (1) ont été effectuées au laboratoire de M. M. Vèzes, professeur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Elles sont, en quelque sorte, la continuation de ses travaux sur les métaux de la famille du platine. Je ne pouvais rencontrer un guide plus sûr ni plus bienveillant (2). Qu'il me permette de le remercier ici de ses conseils et de ses encouragements.

M. H. Dufet, maître de conférences à l'École Normale supérieure, a bien voulu faire pour moi de nombreuses déterminations cristallographiques (3) et, plus d'une fois, ses indications ont dirigé mon travail. Je le prie d'agréer l'hommage de ma respectueuse gratitude.

Comment oublier aussi l'affectueux intérêt que m'a toujours témoigné M. P. Duhem, correspondant de l'Institut, professeur de Physique théorique? Ce travail a été entrepris sur ses instances, il en a suivi tous les progrès; il sait la profonde reconnaissance que je lui garde.

Enfin j'adresse à M. le professeur Barthe, de la Faculté de Médecine, un respectueux souvenir (ses conseils ont amené la préparation de plusieurs sels d'amines, les premiers obtenus avec l'osmium), et je remercie tout parti-

---

(1) Dans ce travail, le poids atomique adopté pour l'osmium est le nombre 191 qui, depuis les récentes recherches de M. K. Seubert (*Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. XXI, 1888, p. 1839, et *Lieb. Ann.*, t. CCLXI, 1891, p. 257), paraît le plus probable. Le nombre 191 est rapporté à la base O = 16,00.

(2) Je crois rendre service à ceux qui voudront entreprendre quelque étude sur l'osmium en signalant à leur attention le fascicule que M. Vèzes vient de consacrer à ce métal dans l'*Encyclopédie chimique* (Dunod, Paris, 1900). Ils y trouveront un exposé critique et parfaitement clair de tous les travaux parus avant 1899. Presque toujours, la lecture de cet ouvrage les dispensera de recourir aux mémoires originaux. Les publications postérieures ont été citées plus haut (p. 1, note 1; p. 4, note 2).

(3) On trouvera dans le *Bulletin de la Société Minéralogique* tout le détail de ces déterminations; le présent mémoire ne contient que des indications assez sommaires.

culièrement M. J. Labatut, préparateur de Chimie minérale, qui, tant de fois, a mis à ma disposition le concours de son habileté expérimentale.

CHAPITRE I.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

Avant de commencer l'étude détaillée des nouveaux composés obtenus, il convient d'exposer brièvement les méthodes employées pour leur analyse. De tous les éléments qu'ils contiennent l'osmium est celui dont le dosage s'effectue avec le plus de difficulté et le procédé analytique adopté relativement à ce métal détermine bien souvent la marche à suivre pour doser les autres corps. C'est donc lui qui nous occupera tout d'abord. Viendra ensuite l'exposé des méthodes concernant l'eau de la cristallisation, l'azote et le carbone, l'élément halogène et les métaux autres que l'osmium.

§ I. — Dosage de l'osmium.

Au point de vue chimique, le caractère fondamental de l'osmium métallique est la facilité avec laquelle il peut être transformé en un composé volatil d'une odeur pénétrante, le peroxyde OsO^4. Ainsi, dès la température ordinaire, l'osmium très divisé obtenu à froid par voie humide émet au contact de l'air des vapeurs de peroxyde. Si le métal est plus compact, l'oxydation ne se produit qu'à température élevée, mais des traces d'oxygène suffisent à la provoquer; enfin, calciné à l'air, le métal peut disparaître entièrement dans un temps assez court.

Les oxydes et les oxysels de l'osmium donnent lieu à des phénomènes analogues surtout à chaud, et, dans des

analyses précises, on a des pertes sensibles d'osmium si l'on effectue la dessiccation de ces corps à 100° dans l'air (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 155).

On conçoit dès lors que le dosage de l'osmium soit particulièrement délicat. Pour le réaliser, diverses méthodes ont été proposées. Il y a lieu d'en faire un examen critique avant d'exposer celle qui a été suivie dans ce travail.

Toutefois, on ne peut guère les comparer entre elles si l'on ne précise en aucune façon la nature des composés auxquels elles doivent être appliquées. Sans doute, l'écueil à éviter est toujours le même : c'est la perte du métal par oxydation, mais l'osmium n'est pas oxydable au même degré dans toutes ses combinaisons. Tel procédé pourra être dans un cas inutilement pénible et compliqué qui, dans un autre, sera au contraire absolument nécessaire dans tous ses détails. En un mot, il n'existe pas, à proprement parler, de méthode générale pour le dosage de l'osmium.

Cependant, s'il est une méthode qui peut, à la rigueur, être appelée de ce nom, c'est bien celle qui permet communément le dosage des autres métaux de la famille du platine. Elle consiste à calciner la matière à analyser dans un courant d'hydrogène. Sous l'influence de la chaleur, le métal précieux tend à revenir à l'état métallique; l'hydrogène favorise cette réduction et, dans le cas de l'osmium, si les produits de la décomposition ont une action oxydante, ce gaz peut empêcher la transformation en peroxyde. Il ne l'empêche pas toujours, quand la méthode est appliquée sans modification, et l'on est amené par suite à classer les composés de l'osmium en deux grandes catégories :

Ceux qui, après calcination dans l'hydrogène, fournissent un résidu contenant tout l'osmium à l'état métallique;

Ceux qui, dans les mêmes conditions, fournissent un dégagement appréciable de peroxyde d'osmium.

Parmi les corps de la première catégorie, il convient d'établir une distinction, suivant que l'osmium constitue à lui seul le résidu de la calcination, ou qu'il s'y trouve mélangé à quelque produit également fixe.

Chacun des trois groupes qui viennent d'être définis sera l'objet d'une étude analytique spéciale.

PREMIER GROUPE. — COMPOSÉS FOURNISSANT PAR CALCINATION DANS UN COURANT D'HYDROGÈNE UN RÉSIDU CONTENANT TOUT L'OSMIUM QU'ILS RENFERMENT ET FORMÉ UNIQUEMENT D'OSMIUM MÉTALLIQUE.

Ce groupe comprend la plupart des composés binaires de l'osmium : oxydes inférieurs, sulfures, chlorures, bromures, iodures; un certain nombre de combinaisons ammoniacales : chloroosmite, chloroosmiate. bromoosmiate, osmiamate d'ammonium et toutes les combinaisons ammoniométalliques analysées jusqu'ici. On doit y placer aussi l'osmyloxalate et l'iodoosmiate d'ammonium, les chloroosmiate et bromoosmiate d'amines qui seront décrits plus loin.

Rien de plus facile que le dosage de l'osmium dans ces composés. Une nacelle contenant la matière est introduite dans un tube où l'on fait passer le courant d'hydrogène. On commence à chauffer quand tout l'air a été expulsé du tube; après calcination, il ne reste dans la nacelle que l'osmium à l'état métallique.

Signalons pourtant quelques soins à apporter dans les analyses précises :

1° L'hydrogène employé doit être parfaitement pur et surtout exempt des moindres traces d'air. L'appareil à production continue de Sainte-Claire Deville peut fournir un gaz répondant à ces conditions, mais la longue série des flacons et tubes purificateurs, dont il est nécessaire de

le munir, multiplie les chances de rentrées d'air; en outre, l'épuisement de la liqueur chlorhydrique utilisée pour l'attaque du zinc ne permet guère d'obtenir un débit régulier. Aussi est-il préférable de préparer cet hydrogène par électrolyse d'une solution alcaline en employant par exemple le dispositif imaginé par MM. Vèzes et Labatut. (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 22 février 1900). Leur « appareil à hydrogène pur » a été pour moi de la plus grande utilité : il n'exige, pour ainsi dire, aucune surveillance et donne un débit parfaitement constant quelle que soit la durée de la période d'activité;

2° Divers auteurs, notamment Fremy et M. Wolcott Gibbs à propos du chlorure d'osmyldiammonium, recommandent de laisser refroidir dans le gaz carbonique le résidu métallique obtenu après calcination dans l'hydrogène. On évite ainsi une augmentation de poids due à l'absorption d'hydrogène par le métal précieux.

Cette précaution est absolument nécessaire, mais pour une raison plus importante encore que celle qui vient d'être signalée : si on laisse refroidir dans l'hydrogène, le gaz qui reste inclus dans l'osmium se combine à l'oxygène de l'air dès qu'il se trouve en contact avec lui, et l'eau formée vient augmenter de manière très appréciable le poids du résidu métallique. Le phénomène est surtout sensible quand le métal est très divisé, lorsqu'il provient, par exemple, de la réduction de poudres cristallines ou de précipités; on observe alors, au moment où l'on ouvre à l'air le tube qui le renferme, la formation d'une légère buée sur les parois intérieures.

Si au contraire le refroidissement a lieu dans le gaz carbonique, il y a bien, au moment où ce gaz se substitue à l'hydrogène, un assez abondant dépôt de gouttelettes liquides sur les parties froides du tube; l'hydrogène, en

présence du métal précieux très divisé, réduit une partie du gaz carbonique (1) en donnant de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau, mais cette réduction ne se produit que durant un instant très court et pendant que le métal est encore à température élevée. Le résidu sera donc parfaitement sec au moment de la pesée; il ne se produit d'ailleurs aucune perte par oxydation car on ne perçoit jamais l'odeur du peroxyde d'osmium.

DEUXIÈME GROUPE. — COMPOSÉS FOURNISSANT, PAR CALCINATION DANS UN COURANT D'HYDROGÈNE, UN RÉSIDU CONTENANT LA TOTALITÉ DE L'OSMIUM A L'ÉTAT MÉTALLIQUE ET UN AUTRE PRODUIT FIXE.

Ce groupe comprend un très grand nombre de sels : osmiocyanures, chloroosmites, chloroosmiates, bromoosmiates, osmiamates, les sulfites et chlorosulfites complexes de MM. Rosenheim et Sasserath, le chloroosmiate amidé de M. Brizard et le chlorhydrate correspondant, enfin les nitrilopentachloroosmiates de MM. Werner et Dinklage, moins toutefois les dérivés ammoniacaux correspondant à ces diverses séries. On doit y ranger également les osmyloxalates, sauf celui d'ammonium, l'osmyloxyoxalate et l'iodoosmiate de potassium, les chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate nitrosés dont il sera question plus loin.

Supposons qu'on ait calciné l'un de ces composés dans un courant d'hydrogène; il reste à séparer l'osmium du produit fixe auquel il est mélangé dans le résidu de la

(1) Une réduction analogue a été observée par H. Sainte-Claire Deville et M. Troost dans un tube de platine porté aux environs de 1000° (*Comptes rendus*, t. LVI, 1863, p. 980); comme l'osmium est, au point de vue catalytique, le plus actif des métaux de la mine de platine (*voir* à ce sujet : PHILIPPS, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. VI, 1894, p. 216) et qu'il agit ici sous forme de mousse, il n'est pas surprenant que la température à laquelle cette réduction devient possible soit fortement abaissée.

calcination. Cette opération dépend évidemment de la nature du produit fixe et par suite divers cas sont à distinguer.

Premier cas. — Le résidu de la réduction est formé d'osmium et d'un sel soluble dans l'eau.

I. Les premiers chimistes isolaient dans ce cas l'osmium par lavages ; ils le recueillaient sur un filtre taré (l'incinération du filtre aurait amené la disparition, à l'état de peroxyde, d'une bonne partie du métal) et desséchaient le filtre dans l'air. Méthode défectueuse, car cette dessiccation ne peut s'effectuer sans pertes appréciables, surtout si l'osmium est à l'état divisé.

II. En 1891, à l'occasion de la détermination du poids atomique de l'osmium à partir du chloroosmiate de potassium, M. Seubert a opéré de manière toute différente : le mélange d'osmium et de chlorure de potassium obtenu par réduction dans l'hydrogène n'est pas soumis au lavage, il est porté au rouge blanc dans un tube de platine que traverse un courant d'hydrogène ; le chlorure de potassium est volatilisé et l'osmium reste seul sous une forme compacte qui en rend la pesée très facile. La méthode ne donne prise à aucune critique et le nombre 191 obtenu de la sorte pour le poids atomique de l'osmium a été communément adopté. On conviendra seulement que le procédé de M. Seubert, tout à fait de mise dans une détermination de poids atomique, n'est pas appelé à devenir d'un usage courant dans les laboratoires.

III. MM. Rosenheim et Sasserath ont les premiers signalé une méthode vraiment pratique ; leurs indications toutefois sont très sommaires (*loc. cit.*, p. 125). Ils placent la matière à analyser dans un creuset de Gooch où arrive un courant d'hydrogène et la chauffent graduellement jusqu'au rouge sombre. Après lavage du résidu dans le creuset même, l'osmium y demeure seul ; ils le dessèchent dans un courant d'hydrogène.

Les résultats obtenus par ce moyen sont très satisfaisants, disent MM. Rosenheim et Sasserath. Cette appréciation a été confirmée par MM. Werner et Dinklage (*loc. cit.*, p. 2701); elle sera encore mieux justifiée si l'on a soin de refroidir dans un courant de gaz carbonique, surtout lorsque la matière analysée est à l'état de poudre; faute de ce soin, pour les raisons signalées plus haut, les nombres obtenus seraient trop forts.

Quelque avantageuse qu'elle paraisse, cette méthode a l'inconvénient de ne fournir aucune indication sur la nature des produits volatils de la décomposition de la matière. Impossible de recueillir l'eau de réduction, les combinaisons halogénées, etc.; le dosage des métaux est presque toujours le seul qu'on puisse effectuer. En outre le creuset de Gooch est en platine et par conséquent d'un prix élevé.

IV. La méthode que je vais à présent décrire n'est pas sujette à ces inconvénients. L'idée en appartient à M. M. Vèzes; elle m'a rendu les plus grands services.

On prend un tube de verre vert d'environ 15^{cm} de longueur, formé de deux parties, d'égale longueur mais de diamètre différent, séparées par un étranglement. La partie large (12^{mm} de diamètre) est terminée par un entonnoir en forme de coupe dont le diamètre maximum est de 5^{cm}; la partie étroite (6^{mm} de diamètre) est taillée en biseau à son extrémité. Un petit tampon d'amiante préalablement lavée dans l'eau régale et calcinée est introduit dans la partie large et appliqué contre l'étranglement; il faut que ce tampon se laisse facilement traverser par un courant gazeux débité sous la pression de quelques centimètres d'eau; il doit cependant être assez serré pour retenir, en cas de filtration, de très petites particules solides. Le tube ainsi préparé pèse de 20^{g} à 25^{g}; on en fait la tare, on y introduit au-dessus du tampon la matière à analyser, puis on le relie à l'appareil producteur d'hydrogène. A

cet effet le tube qui amène le gaz traverse un bouchon de caoutchouc, et ce bouchon est enfoncé dans la partie large du tube à analyse. On place alors à la suite de ce dernier, du côté du biseau, les appareils destinés à retenir les produits de la décomposition de la matière : tube à anhydride phosphorique pour l'eau, tubes à potasse pour le gaz carbonique ou les hydracides, et finalement un simple tube coudé muni d'une ampoule et dont l'extrémité plonge dans un liquide. Le dégagement des bulles gazeuses à la surface du liquide permettra de suivre la marche du courant d'hydrogène; tout danger d'absorption pourra d'ailleurs être évité grâce à l'ampoule adaptée au dernier tube. Lorsque l'hydrogène a passé durant une demi-heure, tout l'air est certainement expulsé, la matière peut être chauffée. Dans ce but on entoure la partie centrale du tube à analyse d'un petit manchon (feuille de cuivre tapissée intérieurement d'une toile d'amiante) et l'on calcine dans la flamme d'un bec Bunsen. Quand la réduction est terminée, on laisse refroidir dans du gaz carbonique sec et parfaitement exempt d'air; la pesée du tube fait connaître le poids total du résidu.

Si l'on veut séparer l'osmium du produit auquel il se trouve encore mélangé, on lave à l'eau chaude dans le tube lui-même sur le tampon d'amiante qui sert de filtre; l'osmium qui a été fortement chauffé ne s'oxyde pas dans ces conditions, on le dessèche ainsi que l'intérieur du tube dans un courant d'hydrogène à 100° (1). Quand, à

(1) Pour opérer cette dessiccation et, en général, pour élever graduellement la température du tube à analyse, je me suis servi d'une étuve à paraffine d'un genre spécial. Elle est constituée par une marmite en cuivre rouge présentant à sa partie supérieure deux orifices; l'un permet aux vapeurs de s'échapper, à l'autre est adapté un thermomètre plongeant dans la paraffine. La marmite est traversée en son centre par un conduit cylindrique horizontal dans lequel on place le tube contenant la matière. On chauffe au moyen d'un bec Bunsen à couronnement. En réglant convenablement la flamme on peut obtenir

cette température, le départ de vapeur d'eau n'est plus sensible, on chauffe un instant dans la flamme d'un bec Bunsen ; toute trace d'humidité est alors éliminée et il n'y a plus qu'à laisser refroidir dans le gaz carbonique. Une nouvelle pesée du tube donnera le poids de l'osmium seul. Mais la tare du tube a diminué légèrement parce que les eaux de lavage ont enlevé un peu d'amiante (au maximum $0^g,001$) ; on connaîtra exactement cette diminution en recueillant l'amiante entraînée sur un filtre qui sera ensuite incinéré (1). On peut, d'ailleurs, déterminer directement la nouvelle tare du tube en le pesant à nouveau après avoir chauffé l'osmium dans un courant d'oxygène : tout le métal disparaît alors à l'état de peroxyde qu'on recueille dans une solution alcaline.

Deuxième cas.— Le résidu de la réduction est formé d'osmium et d'un produit insoluble dans l'eau.

Dans ce cas, le corps mélangé à l'osmium dans le résidu de la calcination dans l'hydrogène est généralement soluble dans l'acide chlorhydrique ; on procédera donc comme il a été dit pour le premier cas, en remplaçant dans les lavages l'eau pure par l'acide chlorhydrique étendu (2).

Cette méthode ne saurait s'appliquer aux sels con-

---

toutes les températures comprises entre la température ordinaire et 350°.

Cette étuve rend de grands services lorsqu'on veut, par exemple, doser l'eau de cristallisation d'une matière donnée ou chauffer progressivement de manière à éviter une décomposition brusque.

(1) La même correction paraît également nécessaire si l'on applique la méthode décrite plus haut sous le n° III. On ne voit pas, en effet, comment le lavage de l'osmium dans le creuset de Gooch peut s'effectuer sans perte de métal si le fond de ce creuset n'est pas tapissé d'amiante.

(2) Cet acide favorise, d'ailleurs, la séparation de l'osmium. Ainsi, quand le lavage du résidu de la calcination d'un sel alcalino-terreux se fait avec de l'eau pure, il n'est pas rare qu'une petite quantité du métal précieux soit entraînée ; la liqueur filtrée est alors légèrement noire, mais, si l'on emploie de l'acide chlorhydrique étendu, la filtration se fait aussitôt dans de bonnes conditions.

tenant un métal dont le chlorure est insoluble. L'argent est le seul métal de cette catégorie dont les sels aient été analysés dans ce travail; voici comment l'opération a été conduite. La matière est calcinée dans un courant d'hydrogène; le mélange d'osmium et d'argent qui forme le résidu de la calcination est refroidi dans le gaz carbonique et son poids déterminé avec la plus grande exactitude. Comme il est très difficile de dissoudre l'un des deux métaux sans attaquer l'autre (l'acide azotique oxyderait énergiquement l'osmium), le résidu est chauffé dans un courant d'oxygène, tout l'osmium est par suite éliminé à l'état de peroxyde ; la pesée du tube donne directement le poids de l'argent, celui de l'osmium est déterminé par différence. Comme vérification, on peut laver le tube avec de l'acide azotique étendu et doser l'argent à l'état de chlorure dans les eaux de lavage. Si le nombre obtenu de la sorte s'accorde avec celui trouvé précédemment, il est manifeste que le dosage de l'osmium présente dans ces conditions de sérieuses garanties.

Troisième cas. — Le résidu de la réduction est formé d'osmium et d'un alcali caustique.

Tel est le cas de l'osmiamate de potassium, qui, après calcination dans l'hydrogène, laisse un résidu formé d'osmium métallique et de potasse caustique.

I. Le premier, M. L. Brizard (*loc. cit.*, p. 61) a effectué dans de bonnes conditions le dosage de l'osmium dans ce composé. Il précipite d'abord tout le métal d'une solution d'osmiamate par un courant d'hydrogène sulfuré avec les précautions indiquées par M. Lecoq de Boisbaudran (*Comptes rendus*, t. XCVI, 1883, p. 1839) pour obtenir une précipitation complète; le sulfure obtenu est ensuite séché et réduit dans l'hydrogène, ce qui fournit l'osmium sous une forme convenable pour la pesée. Cette méthode a donné de bons résultats. Mais elle est trop complexe pour être vraiment pratique et M. Brizard ne l'a employée

(*loc. cit.*, p. 9) que dans le cas de l'osmiamate où le dosage rigoureux de l'osmium avait une importance spécale.

II. Il semble toutefois que, même avec ce composé, le procédé précédemment décrit (*Premier cas*, IV) aurait pu être employé avec succès. Sans doute le verre du tube à analyse est attaqué par l'alcali à la température élevée où se produit la réduction du sel, mais cette attaque est toujours assez faible et il est aisé de déterminer la nouvelle tare du tube après lavage, soit en éliminant par oxydation le résidu d'osmium métallique, soit en recueillant la silice qui se précipite quand on ajoute un excès d'acide à la liqueur filtrée. Toute attaque du verre peut d'ailleurs être évitée si l'on prend soin de calciner le sel dans une nacelle de platine et de ne se servir du tube que comme d'un filtre à amiante au-dessus duquel on lavera le résidu de la calcination (1).

Troisième groupe. — Composés fournissant, par calcination dans un courant d'hydrogène, un dégagement appréciable de peroxyde d'osmium.

Les seules combinaisons de cette catégorie connues jusqu'ici sont les osmiates et l'acide osmique; il faut y ajouter un bon nombre de sels étudiés au cours de ce travail : tous les nitrites complexes et les composés appartenant aux types osmylchlorure, osmylbromure, osmyloxychlorure, osmyloxybromure.

I. Découverts en 1844 par Fremy, les osmiates ont également été étudiés par Claus. MM. Moraht et Wischin, qui en ont fait le point de départ de leurs recherches, les ont seuls analysés d'une manière très précise (*loc. cit.*, p. 159). Leur méthode d'analyse, identique d'ailleurs à celle

(1) Il ne semble pas que le creuset de Gooch puisse être ici d'un meilleur usage, puisqu'il est difficile d'y éviter l'emploi de l'amiante et que celle-ci sera également attaquée par l'alcali.

employée dans le cas de l'acide osmique, consiste à calciner la matière dans un courant d'hydrogène, et à retenir la très petite quantité d'osmium, entraînée à l'état de peroxyde, par un tube à cuivre préalablement taré et chauffé au rouge sombre. Le cuivre réduit le peroxyde d'osmium et l'oxyde de cuivre formé est à son tour réduit par l'hydrogène, en sorte que l'augmentation de poids du tube provient uniquement de l'osmium qui s'y est déposé. Ce poids, quelques milligrammes au plus, est ajouté à celui du métal précieux contenu dans le résidu de la calcination.

Cette méthode a fourni d'excellents résultats dans les circonstances où elle a été employée. Elle suppose essentiellement que, en dehors du peroxyde d'osmium, il n'est aucun produit volatil de la décomposition de la matière qui puisse amener une augmentation de poids du tube à cuivre. On ne pourrait donc l'appliquer à des composés qui, sous l'action de l'hydrogène, donneraient naissance à des hydracides. Tel est pourtant le cas de plusieurs sels appartenant au groupe actuellement étudié.

II. Pour effectuer l'analyse des nouveaux composés mentionnés ci-dessus, j'ai conservé en la modifiant légèrement la méthode indiquée pour les combinaisons du groupe précédent (*Premier cas*, IV). Il a suffi, presque toujours, de mélanger la matière à un grand excès de carbonate de sodium pour que tout l'osmium fut ramené par l'hydrogène à l'état métallique. C'est un essai de dosage simultané d'osmium et de chlore dans l'osmylchlorure de potassium (*voir* p. 86) qui a conduit à opérer de la sorte.

Ce sel calciné dans un courant d'hydrogène peut, même s'il est seul, ne donner lieu à aucun dégagement de peroxyde, mais la réduction se fait mal. Le métal vient former un enduit miroitant sur les parties chaudes du tube à analyse, et ce fait semble indiquer qu'il y a eu successivement formation, puis réduction de peroxyde d'osmium; de plus, un peu de matière se dépose parfois au delà du tam-

pon d'amiante, et comme les eaux de lavage peuvent en entraîner une partie, le dosage de l'osmium ne présente plus de certitude.

Si, au contraire, on prend soin de mélanger la matière à du carbonate de sodium pur anhydre, non seulement tout le chlore est retenu à l'état de sel alcalin (c'est le résultat que primitivement je voulais surtout obtenir), mais aussi la réduction se fait très bien : à aucun moment, l'on ne perçoit l'odeur du peroxyde, et le métal se présente sous une forme compacte qui permet de le séparer très facilement par lavage.

Appliquée aux composés analogues chlorés ou bromés, cette méthode a donné les mêmes résultats. Il était plus difficile de prévoir qu'elle réussirait également avec les nitrites complexes; c'est pourtant ce que l'expérience a démontré, sauf en deux circonstances où il a fallu doser le métal précieux à l'état de chloroosmiate (*voir* p. 35).

Le carbonate de sodium permet donc à l'hydrogène de réduire plus facilement les produits oxydants mis en liberté par la décomposition de la matière. Non seulement il ne se dégage pas de peroxyde d'osmium, mais en général, ce composé ne prend même pas naissance; une grande quantité de vapeur d'eau est formée et, quand le sel est un nitrite complexe, on perçoit nettement, à l'extrémité du tube qui le contient, l'odeur de l'ammoniac : c'est le phénomène observé lorsqu'on fait passer un mélange d'hydrogène et de produits nitreux sur de la mousse de platine légèrement chauffée. Dans certains cas cependant, on doit admettre que le peroxyde a pu se former, mais a été réduit rapidement par l'hydrogène. Ainsi, en calcinant insuffisamment un mélange de carbonate de sodium et d'osmionitrite de potassium, j'ai pu constater la formation d'osmiate, produit ordinaire de la réduction du peroxyde en présence d'alcali; la liqueur obtenue après lavage du résidu était nettement rouge violet comme les solutions d'osmiates

alcalins. Ce résultat ne peut être expliqué que si l'on admet au moins pendant un temps très court l'existence du peroxyde d'osmium.

En résumé, cette méthode peut rendre de grands services. Toutefois, le dosage de l'osmium n'est rigoureusement exact que si l'on prend soin, après le lavage et la dessiccation du tube à analyse, d'en déterminer à nouveau la tare, soit en éliminant l'osmium à l'état de peroxyde, soit en recueillant la silice qui aura été enlevée à l'amiante ou au verre par l'action du carbonate de sodium.

Cas particulier. — Dosage de l'osmium à l'état de chloroosmiate.

Deux sels appartenant au groupe dont il est présentement question, l'osmylnitrite de potassium et l'osmyloxynitrite d'ammonium, ont nécessité l'emploi d'une méthode d'analyse spéciale.

Le premier est tellement peu stable que, chauffé à 180° dans un courant d'hydrogène, il donne lieu à une véritable distillation de peroxyde, le second porté à 160° déflagre violemment, quelque soin que l'on prenne d'élever insensiblement la température. J'ai utilisé pour doser l'osmium dans ces composés la propriété qu'ils ont de se transformer intégralement en chloroosmiates sous une action énergique de l'acide chlorhydrique (*voir* p. 118), et sans donner naissance à aucun autre produit fixe. Les chloroosmiates de potassium et d'ammonium sont des sels parfaitement définis. M. Seubert les a pris comme point de départ dans ses déterminations du poids atomique de l'osmium. A 100° dans l'air ils ne subissent aucune décomposition; en présence d'acide chlorhydrique, leur solution est d'une stabilité parfaite, même à l'ébullition. Ces deux faits ont ici une importance particulière. Il faut, en effet, que les produits nitreux mis en liberté par l'action de l'hydracide sur le nitrite complexe ne puissent à aucun moment oxyder le chloroosmiate formé. Ce résultat est

obtenu de la manière suivante : le nitrite complexe est projeté dans un excès d'acide chlorhydrique concentré et bouillant; de la sorte, presque tous les produits nitreux disparaissent à l'état de peroxyde d'azote; on maintient quelque temps à l'ébullition, en ayant soin, à diverses reprises, de laisser évaporer presque entièrement la liqueur, puis d'ajouter une nouvelle quantité d'acide. On peut alors être assuré d'avoir éliminé tout l'acide azotique qui a pu se former. Il reste à rassembler tout le chloroosmiate dans un creuset taré, où il se desséchera à une douce chaleur. Quand ce résultat est atteint on chauffe à 100° environ, afin de provoquer l'entière disparition des produits volatils et l'on pèse. De la quantité de chloroosmiate recueilli il est facile de déduire le poids d'osmium qu'il contient, c'est aussi le poids du métal précieux que renfermait le nitrite complexe. Comme vérification, on doit constater au microscope la parfaite homogénéité du produit obtenu.

Cette méthode est applicable, non seulement à l'osmylnitrite de potassium et à l'osmyloxynitrite d'ammonium, mais à tous les composés capables d'être transformés intégralement en chloroosmiates. Elle suppose évidemment que, dans ces composés comme dans les chloroosmiates, on trouve 1 atome d'osmium pour 2 atomes de potassium ou d'ammonium; on vérifiera ce fait en dosant isolément le potassium ou l'ammonium dans la matière : les nombres obtenus doivent concorder avec ceux qu'il est possible de déduire du poids de chloroosmiate recueilli en appliquant la méthode.

§ II. — Dosage de l'eau de cristallisation.

Le dosage de l'eau de cristallisation n'a présenté aucune difficulté. Les sels hydratés que j'ai étudiés ne se décomposent pas dans un courant d'hydrogène à des températures inférieures à 180°. J'ai donc pu doser l'eau par perte

de poids en chauffant à 140° ou 150°. Seul l'osmyloxyoxalate de potassium subit dans ces conditions un commencement de décomposition, mais si l'on substitue le gaz carbonique à l'hydrogène, la décomposition ne se produit qu'à température plus élevée et l'on retrouve le cas des autres sels.

La matière était généralement placée dans le tube à analyse décrit plus haut (p. 28); le sel déshydraté était toujours faiblement hygrométrique. Néanmoins, pour éviter toute réhydratation avant que son poids ne fût déterminé, le tube était bouché à ses deux extrémités, sitôt l'opération achevée, et ouvert seulement au dernier moment de la pesée.

§ III. — Dosage de l'azote et du carbone.

Quelques-uns des composés qui seront décrits plus loin contiennent de l'azote, et cet élément figure soit dans un groupe oxygéné AzO, AzO^2, soit dans un groupe hydrogéné (azote ammoniacal).

L'azote ammoniacal est communément dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing : on fait bouillir le produit à analyser avec une solution de soude en excès; le gaz ammoniac se dégage, son poids est déterminé par la quantité d'acide sulfurique qu'il est capable de neutraliser. Cette méthode oblige à sacrifier une quantité relativement considérable de matière; aussi ai-je préféré doser en volume l'azote ammoniacal aussi bien que l'azote oxygéné. Il n'y aurait eu inconvénient à opérer ainsi qu'en cas d'incertitude sur la nature du groupe contenant l'azote; alors, le procédé Schlœsing eût seul permis de déterminer si l'on avait affaire à un produit ammoniacal, mais ce cas ne s'est jamais présenté.

Le dosage de l'azote en volume a non seulement l'avantage de fournir des résultats très précis avec relativement peu de matière, mais il permet de déterminer en même

temps le poids de carbone qu'elle contient. En effet, les seuls composés du carbone que j'ai préparés étaient des oxalates complexes, et cet élément a toujours été dosé en volume à l'état de gaz carbonique. C'était, à cause de l'oxydabilité de l'osmium, le seul procédé vraiment rigoureux.

Ce dosage, comme celui de l'azote, a été effectué de la manière suivante : la matière est pulvérisée (1) dans un mortier de verre avec un grand excès d'acide tungstique destiné à assurer la décomposition complète des azotites et carbonates alcalins, puis on la verse au fond d'un tube en verre de Bohême, d'environ 60^{cm} de longueur et fermé à l'une de ses extrémités. Après quoi on introduit successivement de l'oxyde de cuivre, du cuivre provenant de la réduction d'oxyde de cuivre par l'hydrogène et encore de l'oxyde de cuivre. Toutes ces substances doivent être bien tassées et former dans le tube trois colonnes ayant chacune au moins 10^{cm} de longueur; un tampon d'amiante maintient en place la dernière colonne. On établit alors la communication entre le tube et une trompe de Schlœsing et l'on fait le vide dans l'appareil. Lorsqu'on s'est assuré qu'il ne se produit pas de rentrées d'air, on porte le tube au rouge en chauffant successivement ses différentes parties, d'abord celles qui sont les plus éloignées de la matière, en dernier lieu la matière elle-même qui ne doit se décomposer que graduellement. Les gaz résultant de cette décomposition sont aspirés lentement par la trompe, et, après avoir subi l'action du cuivre et de l'oxyde de cuivre, ils arrivent dans une éprouvette graduée. On se rend compte aisément, qu'avec le dispositif adopté, l'azote et le gaz carbonique peuvent seuls être recueillis à la sortie du tube. Si la décomposition de la matière fournit des vapeurs ammoniacales, l'oxyde de cuivre les ramènera à l'état

(1) Lorsque la matière ne peut être pulvérisée sans subir un commencement de décomposition, on a soin de la préparer à l'état très divisé et on la mélange simplement à l'acide tungstique.

d'azote ; si elle fournit des produits nitreux, ceux-ci seront réduits par le cuivre ; enfin l'oxyde de carbone, à supposer que la matière en dégage, ne peut manquer de passer à l'état de gaz carbonique en présence de l'oxyde de cuivre.

On mesurera donc exactement le volume du gaz recueilli dans l'éprouvette, puis on introduira 1^{cm^3} ou 2^{cm^3} d'une solution concentrée de soude. On agitera l'éprouvette en veillant à ce qu'aucune entrée d'air ne se produise ; tout le gaz carbonique sera absorbé, et la diminution de volume observée marquera le volume qu'il occupait tout d'abord. Le gaz restant est de l'azote ; son volume ne doit subir aucune variation lorsqu'on fait passer un peu de pyrogallol dans l'éprouvette contenant encore la solution alcaline introduite précédemment. S'il en est autrement, c'est qu'une rentrée d'air s'est produite, et les résultats concernant l'azote sont alors entachés d'erreur.

Mais cet inconvénient ne se présente pas lorsqu'on opère avec une trompe à mercure en bon état et les résultats de l'opération pour l'azote comme pour le carbone, sont toujours très précis pourvu que l'on n'introduise dans le tube aucun élément volatil en dehors de la matière à analyser.

Dans cette vue, l'acide tungstique et l'oxyde de cuivre ont été calcinés au moufle peu de temps avant l'opération, et le cuivre, avant d'être utilisé, a été chauffé au rouge sombre dans le vide. J'ai constaté, en effet, que ce métal, lorsqu'il provient de la réduction d'oxyde de cuivre par l'hydrogène, s'unit assez facilement au gaz carbonique de l'air, même lorsqu'on prend soin de le conserver dans des flacons bouchés ; les fragments de cuivre se recouvrent bientôt de petites taches vertes qui sont très vraisemblablement du carbonate. Si l'on se sert de ce produit, dès qu'il est soumis à une forte chaleur, on voit le manomètre de la trompe baisser sensiblement et cela alors que la matière à analyser est encore froide et n'a subi aucune décomposition. Ce fait anormal n'est jamais observé quand on a suivi la règle indiquée ci-dessus.

§ IV. — Dosage de l'élément halogène.

Ce dosage ne présente aucune difficulté; il a été effectué de deux manières différentes :

I. Dans un tube à analyse, préparé comme il a été dit plus haut (p. 28), on introduit d'abord un peu de carbonate de sodium pur et parfaitement anhydre, puis la matière elle-même mélangée d'un grand excès de carbonate; on fait passer le courant d'hydrogène et l'on chauffe jusqu'au rouge sombre. Si le courant n'est pas trop rapide, les hydracides formés sont entièrement retenus par le carbonate; il se dégage du gaz carbonique, de la vapeur d'eau, et, dans le cas d'un sel contenant de l'azote, on observe en outre un départ d'ammoniac. Mais il faut éviter également que le courant soit trop lent, sinon, au moins dans le cas des composés appartenant au troisième groupe défini plus haut, un peu de peroxyde d'osmium s'échapperait et l'on ne pourait effectuer dans la même opération le dosage du métal précieux. Quand la calcination est terminée, on lave à l'eau chaude; l'osmium reste seul dans le tube à analyse. Les eaux de lavage sont additionnées d'acide azotique jusqu'à réaction nettement acide au méthylorange. On filtre pour recueillir la silice qui a pu être enlevée au tube et enfin on précipite l'halogène, à l'état de chlorure d'argent, suivant les règles ordinaires. Les résultats ont toujours été fort satisfaisants.

Il importe seulement, dans le cas des combinaisons bromées et iodées, pour éviter toute volatilisation de l'élément halogène, de ne point calciner trop fortement, et de ne pas ajouter un grand excès d'acide nitrique.

II. La seconde méthode ne permet d'effectuer d'autre dosage que celui de l'élément halogène. Elle consiste à chauffer avec de l'acide azotique la solution du composé préalablement additionnée de potasse. L'osmium est éliminé à l'état de peroxyde; on étend avec de l'eau

froide et l'on précipite au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent.

Ce procédé n'a été employé qu'avec les produits chlorés, il a servi principalement à contrôler certains résultats obtenus par la méthode précédente. Avec les composés bromés et iodés, une perte d'halogène était à craindre; en général, d'ailleurs, cet inconvénient ne peut être évité si tout l'halogène ne passe pas à l'état de sel alcalin quand on traite la matière par la potasse.

III. On vient de voir que l'on peut toujours effectuer dans une même opération le dosage de l'osmium et de l'élément halogène. Il convient de montrer que l'on peut encore doser le second métal figurant dans le produit complexe si celui-ci appartient au second groupe de composés précédemment défini.

Seul le tube à analyse dont je me suis servi permet ce résultat. On réduit la matière telle quelle dans un courant d'hydrogène et l'on fait passer les produits volatils de la réduction dans une série de tubes à absorption contenant une solution alcaline. Le résidu de la calcination permet de doser l'osmium ainsi que l'autre métal qui y est contenu à l'état de sel haloïde. L'élément halogène est alors dosé par précipitation au moyen du nitrate d'argent dans les liqueurs provenant du lavage du tube à analyse et des tubes à absorption. Avec les chloroosmiates, par exemple, les résultats obtenus de la sorte pourront être très précis.

Il n'en sera plus de même si la matière contient du brome ou de l'iode, car une partie de ces éléments sera mise en liberté dans la réduction et il sera par suite impossible d'obtenir la totalité de l'halogène à l'état de sel d'argent. Enfin, la méthode ne saurait être appliquée même aux composés chlorés, s'ils renferment de l'azote. Dans ce cas, en effet, la réduction fournit des fumées de chlorure d'ammonium que les tubes d'absorption ne

parviennent pas à arrêter. On sera alors obligé de recourir au procédé indiqué au début de ce paragraphe.

§ V. — Dosage des métaux autres que l'osmium.

En même temps que l'osmium, les sels qui seront étudiés plus loin contiennent généralement du potassium ou quelquefois l'un des éléments suivants : sodium, baryum, strontium, argent. Laissons de côté pour l'instant ce dernier corps; le dosage isolé des autres métaux peut s'effectuer rapidement de la manière suivante :

La matière est placée dans un creuset de platine, avec un léger excès d'acide sulfurique étendu. Après évaporation à sec, on calcine à l'air dans la flamme d'un bec Bunsen : presque tout l'osmium disparaît à l'état de peroxyde. Pour achever de l'éliminer, quand tout est refroidi, on ajoute de l'acide azotique et en même temps un peu d'acide sulfurique; nouvelle évaporation, nouvelle calcination; finalement, le creuset ne contient plus que le métal alcalin ou alcalino-terreux à l'état de sulfate.

Cette méthode a l'inconvénient de ne permettre que le dosage d'un seul élément, dans un poids déterminé du sel anhydre; elle oblige de plus à perdre le métal précieux, mais les résultats qu'elle fournit sont d'une précision remarquable, même si l'on n'opère qu'avec de très petites quantités de matière, 1 décigramme par exemple.

Lorsque l'on se trouve en présence d'un sel de constitution inconnue, elle fournit de suite une indication précieuse. Signalons quelques règles à observer : d'abord, si le sel contient un élément halogène, ne pas le traiter par l'acide azotique avant une première calcination (on évitera ainsi l'attaque du creuset de platine); ensuite n'élever que progressivement la température du creuset, de manière à éliminer l'excès d'acide sulfurique sans aucune projection de matière; l'addition d'un peu de carbonate

d'ammonium favorise cette élimination, mais elle se produit également sans cela à la température du rouge vif où le creuset peut être facilement porté. Enfin, les sulfates alcalins étant assez hygrométriques, il convient, pour la pesée, d'enfermer le creuset dans de légers vases de verre, lorsqu'il est encore à une douce chaleur.

On doit généralement opérer comme il vient d'être dit quand le composé étudié appartient au troisième groupe défini plus haut. Dans cette hypothèse, en effet, le dosage de l'osmium ne se fait bien que si la matière est mélangée à un excès de carbonate de sodium, et, à moins qu'il ne s'agisse d'un sel de baryum, on ne peut songer à retrouver exactement dans les eaux de lavage le second métal que renfermait la combinaison analysée. Mais, lorsque le sel fait partie du second groupe, on peut toujours doser, dans une même opération, l'osmium et aussi le métal alcalin ou alcalino-terreux, qu'on sépare par lavage du résidu de la calcination. J'ai toujours dosé ce dernier élément à l'état de sulfate.

Reste à examiner le cas de l'argent. Le dosage de ce métal ne présente jamais de difficultés, car on peut toujours, en traitant la matière par l'acide nitrique, éliminer l'osmium à l'état de peroxyde; l'addition d'acide chlorhydrique précipite alors tout l'argent à l'état de chlorure. Toutefois, il est préférable de doser dans la même opération les deux métaux. Or, que l'on soit obligé ou non de mélanger la matière à du carbonate de sodium, il est toujours possible, avec ou sans lavage, d'obtenir dans le tube à analyse un résidu formé uniquement d'osmium et d'argent. Le premier sera éliminé par oxydation, ainsi qu'il a été dit à propos du dosage de l'osmium, et son poids sera déterminé par différence; le second sera pesé directement à l'état métallique.

CHAPITRE II.

OSMYLSELS.

§ I. — Étude générale.

Il convient de donner le nom d'*osmylsels* aux composés dont la formule générale est

$$OsO^2X^4M^2,$$

X représentant un radical acide monovalent, M un métal monovalent. Cette dénomination est imposée par l'usage qui fait appeler *sels d'osmyldiammonium* les composés du type

$$OsO^2(AzH^3)^4X^2$$

$(X = Cl,\ AzO^3,\ \ldots;\quad X^2 = SO^4,\ C^2O^4,\ PtCl^6).$

Les deux familles de corps dérivent, en effet, de l'osmium hexavalent et sont caractérisées par la permanence du groupe OsO^2 dans la formule de leurs différents représentants.

Les plus importants d'entre les osmylsels qui seront décrits plus loin sont :

l'osmylnitrite de potassium..	$OsO^2(AzO^2)^4K^2$,
l'osmyloxalate » ..	$OsO^2(C^2O^4)^2K^2, 2H^2O$,
l'osmylchlorure » ..	$OsO^2Cl^4K^2$,
l'osmylbromure » ..	$OsO^2Br^4K^2, 2H^2O$.

Avant de présenter aucune monographie particulière, il importe d'exposer les relations expérimentales qui unissent entre eux ces divers sels de potassium, et aussi les liens qui les rattachent à des composés de type différent. On verra mieux, de la sorte, quelle est la place occupée par le nouvel ensemble dans la chimie de l'osmium.

Les osmylsulfites ne seront pas compris dans cette étude générale, MM. Rosenheim et Sasserath n'ayant pu obtenir le sel de potassium correspondant exactement à

l'osmylsulfite de sodium... $OsO^2(SO^3Na)^4Na^2, 5H^2O$.

Les diverses propriétés de ce dernier composé seront toutefois mentionnées en leur place; elles cadrent, d'ailleurs, fort bien avec celles des autres osmylsels.

Enfin, l'osmylchlorure et l'osmylbromure de potassium, présentant des réactions analogues, il suffira d'étudier, comparativement, l'osmylnitrite, l'osmyloxalate, l'osmylchlorure.

I. — PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE FORMATION DIRECTE.

1° *A partir du peroxyde d'osmium* OsO^4.

Tous les osmylsels potassiques peuvent être formés par l'action d'un réducteur convenable sur le peroxyde d'osmium en présence d'une solution de potasse ou d'un sel déterminé de potassium.

Ainsi, l'osmylnitrite se prépare en réduisant le peroxyde par le bioxyde d'azote en présence d'azotite de potassium :

$$OsO^4 + 2AzO + 2AzO^2K = OsO^2(AzO^2)^4K^2.$$

L'osmyloxalate s'obtient par l'action d'un excès d'acide oxalique sur le peroxyde dissous dans la potasse :

$$OsO^4 + 2KOH + 3C^2O^4H^2 = OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 2CO^2 + 4H^2O.$$

L'osmylchlorure lui-même, bien que l'acide chlorhydrique puisse difficilement être considéré comme réducteur, paraît se former à la longue lorsqu'on met en présence une solution chlorhydrique de chlorure de potassium et du peroxyde d'osmium :

$$OsO^4 + 4HCl + 2KCl = OsO^2Cl^4K^2 + 2Cl + 2H^2O.$$

Ce n'est point là, assurément, comme dans les cas précédents, une véritable préparation, mais une simple production attestant l'analogie du composé obtenu avec les autres osmylsels; il n'en est que plus intéressant de faire remarquer que la même méthode appliquée au peroxyde de ruthénium RuO^4, plus facilement réductible

que celui d'osmium, est précisément celle qui a permis à M. Jas. Lewis Howe (*Journ. of the Amer. chem. Soc.*, nov. 1901) de découvrir deux composés nommés par lui *oxychloruthénates de cæsium* et de *rubidium*

$$Ru O^2 Cl^4 Cs^2, \quad Ru O^2 Cl^4 Rb^2,$$

et dont il est à peine besoin de faire remarquer l'analogie avec l'osmylchlorure de potassium $Os O^2 Cl^4 K^2$.

Enfin, c'est également en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution sodique de peroxyde d'osmium que MM. Rosenheim et Sasserath ont découvert l'osmylsulfite de sodium.

La formation des osmylsels à partir du peroxyde d'osmium est toujours longue; elle nécessite, en effet, une réduction préalable de ce peroxyde et cette réduction ne s'opère que lentement. Leur préparation est, au contraire, immédiate si l'on prend comme point de départ un composé dérivé comme eux de l'osmium hexavalent, l'osmiate de potassium. Ce sel est d'ailleurs, le produit ordinaire de la réduction du peroxyde d'osmium en présence de la potasse.

2° *A partir de l'osmiate de potassium* $Os O^4 K^2$.

On verra plus loin que dans la préparation de l'osmyloxalate de potassium, à partir du peroxyde d'osmium dissous dans la potasse, il est permis de distinguer deux phases : dans la première, l'acide oxalique réduit le peroxyde en présence de la potasse et le fait passer à l'état d'osmiate de potassium; dans la seconde, il s'unit à l'osmiate pour donner l'osmyloxalate. Il est donc naturel qu'en prenant l'osmiate comme point de départ et en le traitant par l'acide oxalique on retrouve le même osmylsel. De fait, ce procédé constitue une bonne préparation de l'osmyloxalate et l'on peut aussi l'appliquer à la recherche des autres osmylsels. Si l'on ajoute un excès d'acide azo-

teux ou d'acide chlorhydrique à une solution faiblement alcaline d'osmiate, il y a formation de l'osmylsel correspondant.

Dans ces diverses réactions, au moment où la liqueur devient acide, elle se trouble par la précipitation d'une poudre noire très oxydable, l'acide osmique OsO^4H^2 et l'on perçoit l'odeur du peroxyde d'osmium; mais un excès d'acide redissout le précipité. D'une manière générale, X représentant un radical acide monovalent, on a

$$OsO^4K^2 + 4HX = OsO^2X^4K^2 + 2H^2O.$$

MM. Rosenheim et Sasserath ont également obtenu un très bon rendement d'osmylsulfite en traitant l'osmiate de sodium par le bisulfite de ce métal.

II. — RELATIONS D'ÉCHANGE ENTRE LES DIFFÉRENTS OSMYLSELS.

Supposons les osmylsels rangés dans l'ordre suivant :

osmylnitrite, osmyloxalate, osmylchlorure.

On peut opérer la transformation d'un sel en un autre :

1° *Par l'action d'un acide.*

On passe de l'un des composés au suivant ou à l'un des suivants par addition, en quantité convenable, de l'acide correspondant à ce dernier :

$$OsO^2X^4M^2 + 4HX' = OsO^2X'^4M^2 + 4HX.$$

Ainsi l'osmylnitrite est transformé en osmyloxalate par l'acide oxalique et en osmylchlorure par l'acide chlorhydrique; en outre, ce dernier acide réagissant sur l'osmyloxalate le transforme en osmylchlorure. Il y a dans le premier cas dégagement de vapeurs nitreuses et, dans le second, précipitation d'acide oxalique; de plus, l'osmyl-

oxalate et l'osmylchlorure étant très stables en liqueur acide, ces transformations n'amènent aucune perte de métal précieux.

2° *Par double décomposition avec un sel neutre.*

On passe de l'un des osmylsels au précédent ou à l'un des précédents par double décomposition avec le sel neutre de l'acide correspondant à ce dernier :

$$OsO^2X^4M^2 + 4MX' = OsO^2X'^4M^2 + 4MX.$$

Ainsi l'addition d'oxalate neutre de potassium à une solution concentrée d'osmylchlorure fournit un précipité d'osmyloxalate; l'azotite de potassium donne, dans les mêmes conditions, des cristaux d'osmylnitrite.

On peut également vérifier, malgré le peu de stabilité de l'osmyloxalate, qu'en le traitant par l'azotite de potassium il se forme un composé plus soluble, l'osmylnitrite.

Ces diverses relations montrent avec évidence qu'une fois en possession de l'un quelconque des osmylsels on retrouve aisément tous les autres. Or, l'osmylchlorure de potassium se prépare dans de bonnes conditions par l'action d'un mélange convenable d'acide chlorhydrique et d'acide azotique sur le chloroosmiate de potassium (*voir* plus loin, p. 87) et ce chloroosmiate (osmium quadrivalent) peut être formé directement à partir de l'osmium métallique. On sait d'ailleurs que le peroxyde OsO^4, point de départ ordinaire de la préparation des osmylsels, est le produit direct du grillage du métal dans l'air. Les osmylsels (osmium hexavalent) peuvent donc être obtenus à partir de l'osmium métallique par l'intermédiaire de composés correspondant, soit à une valence de cet élément inférieure à celles qu'ils possèdent eux-mêmes, soit à une valence supérieure.

III. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

1° RELATIONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'OSMIUM HEXAVALENT.

A. *L'acide osmique et les osmiates.*

a. Action de l'eau. — Les osmylsels ne sont pas stables en liqueur neutre; ils le deviennent en présence d'une petite quantité de l'acide qui leur correspond, la quantité d'acide nécessaire étant d'autant plus faible que la température est plus basse. L'eau pure les décompose donc : un dépôt noir d'acide osmique OsO^4H^2 se forme et, comme ce composé est particulièrement oxydable, on perçoit l'odeur du peroxyde d'osmium. Mais la décomposition n'est que partielle, car elle a pour effet de rendre la liqueur acide et permet ainsi au sel non encore décomposé de se dissoudre sans altération. L'équation suivante explique tous ces faits :

$$OsO^2X^4M^2 + 2H^2O = OsO^4H^2 + 2MX + 2HX.$$

Le peu de stabilité et les propriétés oxydantes de l'acide azoteux obligent à corriger légèrement ces affirmations dans le cas de l'osmylnitrite : l'acide osmique n'apparaît jamais dans la décomposition de ce sel, il est immédiatement transformé en peroxyde.

b. Action de la potasse. — En présence d'un excès de potasse caustique en solution, tous les osmylsels donnent l'osmiate de potassium et la liqueur prend la teinte rouge violet caractéristique de ce composé. La réaction est remarquablement nette :

$$OsO^2X^4K^2 + 4KOH = OsO^4K^2 + 4KX + 2H^2O.$$

On peut vérifier aisément l'existence du produit KX dans la solution; aucun dégagement gazeux n'est observé. L'osmylsulfite de sodium donne avec la soude une réaction absolument analogue.

B. *Les sels d'osmyldiammonium.*

Le plus important de ces composés, le chlorure, a été obtenu par Fremy (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XII, 1844, p. 521) en versant une solution concentrée de sel ammoniac dans une solution concentrée d'osmiate de potassium; dans leur ensemble, ils ont été surtout étudiés par M. Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.*, t. III, 1881, p. 233), qui a indiqué leur véritable constitution.

Or, il suffit d'ajouter un peu d'ammoniaque à la dissolution d'un osmylsel pour obtenir un précipité du composé ammoniométallique correspondant :

$$OsO^2X^4M^2 + 4AzH^3 = OsO^2(AzH^3)^4X^2 + 2MX.$$

La réaction, généralement assez nette quand on opère avec l'osmylsel potassique, devient tout à fait caractéristique si le point de départ est l'osmylsel d'ammonium.

2° Relations avec les dérivés de l'osmium quadrivalent.

a. Quelques-uns de ces dérivés sont les composés de l'osmium les mieux définis; tels les chloroosmiates de potassium et d'ammonium; il y avait donc intérêt à les relier aux osmylsels. On a vu plus haut que du chloroosmiate de potassium on pouvait aisément passer à l'osmylchlorure et, par suite, à l'osmyloxalate et à l'osmylnitrite; le retour de ces différents sels au chloroosmiate est plus facile encore.

Un excès d'*acide chlorhydrique* concentré et bouillant transforme intégralement en chloroosmiate l'un quelconque des osmylsels et, dans le cas de l'osmyloxalate et de l'osmylchlorure, le dosage du chlore dégagé dans cette réaction montre qu'elle est exactement représentée par

l'équation

$$OsO^2X^4K^2 + 8HCl = OsCl^6K^2 + 4HX + Cl^2 + 2H^2O.$$

Dans le cas de l'osmylnitrite, une partie du chlore oxyde l'acide azoteux mis en liberté et, par suite, le dosage de cet élément ne peut plus être effectué d'une manière précise.

Le passage des osmylsels aux chloroosmiates par une action énergique de l'acide chlorhydrique fournit assez souvent une excellente méthode de récupération de l'osmium dans les liqueurs provenant d'essais sur les osmylsels. Le chloroosmiate de potassium étant très peu soluble à froid sera facilement purifié. Comme ce sel peut servir de point de départ à de nombreuses recherches, il ne sera même pas besoin de le transformer avant de l'employer à de nouvelles expériences.

b. Avec les osmylsels autres que l'osmylchlorure, l'*acide bromhydrique* et l'*acide iodhydrique* se comportent comme l'acide chlorhydrique. Leur action est même plus énergique : elle se produit à froid et sans qu'un excès d'hydracide soit nécessaire. C'est par ce moyen que MM. Rosenheim et Sasserath ont obtenu à partir de leur osmylsulfite une série nouvelle, les bromoosmiates, de formule générale $OsBr^6M^2$. La même réaction m'a permis de préparer pour la première fois les iodoosmiates OsI^6M^2, dont il sera question plus loin (p. 124).

IV. — CONCLUSION.

Les diverses réactions indiquées au cours de ce paragraphe établissent d'une manière certaine, semble-t-il, la formule générale des osmylsels,

$$OsO^2X^4M^2.$$

Les relations d'échange entre ces divers composés montrent qu'ils appartiennent au même type. L'absence de

tout dégagement gazeux dans le passage de chacun d'eux à l'osmiate de potassium, ou dans leur préparation à partir de ce même osmiate, montre bien qu'ils dérivent comme lui de l'osmium hexavalent, et l'on arrive à la même conclusion si l'on tient compte de la quantité de chlore mise en liberté dans la transformation de l'osmylchlorure et de l'osmyloxalate de potassium en chloroosmiate. De plus, la facilité avec laquelle ils fournissent les sels d'osmyldiammonium sous l'action de l'ammoniaque est l'indice d'une analogie de constitution avec ces composés. L'étude particulière des divers osmylsels nous procurera l'occasion de présenter cette démonstration avec plus de détails ; elle apportera aussi la confirmation des analyses.

Une autre conséquence des nombreux faits énumérés dans les pages précédentes est que les osmylsels constituent un groupe remarquablement homogène, possédant des relations bien déterminées avec presque tous les composés importants de l'osmium et, par suite, vraiment caractéristique de ce métal. On peut donc baser sur l'existence de ce groupe un rapprochement entre l'osmium et les deux métaux qui seuls jusqu'ici possèdent des séries du même genre : le ruthénium et l'uranium.

Le *ruthénium* étant, de tous les éléments, celui qui se rapproche le plus de l'osmium, il est assez naturel qu'il existe parmi les sels de ce métal des composés correspondant aux osmylsels. Ces composés ne sont représentés jusqu'ici que par les oxychlororuthénates de cæsium et de rubidium, déjà mentionnés plus haut (¹). Mais il est probable que d'autres ruthénylsels pourront être obtenus où le chlore sera remplacé par des radicaux acides tels que ceux qui caractérisent les osmylsels autres que l'osmylchlorure.

L'*uranium*, au contraire, n'avait guère été rapproché

(¹) *Voir* p. 46. — M. Lewis Howe n'a pas manqué de faire ressortir l'analogie que présentent les oxychlororuthénates de cæsium et de rubidium avec les uranylchlorures.

de l'osmium. Ce métal possède toute une famille de composés, les sels d'uranyle, dont les plus importants représentants, les dérivés potassiques, admettent comme formule générale

$$UO^2X^4K^2.$$

Dans cette formule, X signifie : soit Cl [uranylchlorure (1) $UO^2Cl^4K^2$, $2H^2O$], soit Br [uranylbromure (2) $UO^2Br^4K^2$, $2H^2O$]; ou bien X^2 peut prendre les valeurs C^2O^4 [uranyloxalate (3) $UO^2(C^2O^4)^2K^2$, $3H^2O$], $C^4H^4O^4$ [uranylsuccinate (4) $UO^2(C^4H^4O^4)^2K^2$, H^2O], $C^4H^4O^6$ [uranyltartrate (5) $UO^2(C^4H^4O^6)^2K^2$].

On remarquera sans peine l'analogie évidente que possèdent ces différents sels d'uranium avec les osmylsels.

§ 2. — Osmylnitrites.

On sait depuis longtemps que le platine et presque tous les métaux de son groupe peuvent former des azotites complexes. Sur l'existence et les propriétés de ces composés ont été basées diverses méthodes de séparation de ces métaux. L'osmium est le seul des éléments de cette famille pour lequel on n'ait pas signalé jusqu'ici de combinaison analogue. La coexistence dans un même sel d'un métal aussi oxydable que l'osmium et d'un acide aussi oxydant que l'acide azoteux paraissait *a priori* assez peu vraisemblable. L'expérience a montré cependant qu'il existe pour l'osmium trois séries d'azotites complexes. Les sels de potassium qui leur correspondent sont :

l'osmylnitrite de potassium..... $OsO^2(AzO^2)^4K^2$,
l'osmyloxynitrite de potassium.. $OsO^2(AzO^2)^2K^2$, $3H^2O$,
l'osmionitrite de potassium..... $Os(AzO^2)^5K^2$.

(1) Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. V, p. 37.
(2) Sendtner, *Verbindungen der Urans*, Erlangen, 1877.
(3) Ebelmen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. V, p. 200.
(4) Ditte, *Encyclopédie chimique : Uranium*, p. 41.
(5) Frisch, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemei*, 1866, p. 401.

Tous ces composés sont nettement définis; le dernier d'entre eux présente même une stabilité remarquable; tel n'est cependant pas le cas de l'osmylnitrite de potassium, qui va faire l'objet de la présente étude.

OSMYLNITRITE DE POTASSIUM.

Préparation. — I. On obtient l'osmylnitrite de potassium en réduisant le peroxyde d'osmium par le bioxyde d'azote en présence d'azotite de potassium :

$$OsO^4 + 2AzO + 2AzO^2K = OsO^2(AzO^2)^4K^2.$$

Dans un flacon bouché à l'émeri on enferme quelques cristaux de peroxyde d'osmium avec une petite quantité d'eau et l'on porte le tout à une température un peu supérieure à 40°, point de fusion du peroxyde. On agite alors le flacon tout en le maintenant dans un courant d'eau froide. Une partie du peroxyde se dissout; le reste, en se solidifiant, demeure dans un grand état de division qui favorisera la réaction. On ajoute alors l'azotite de potassium et l'on fait passer dans la liqueur le bioxyde d'azote. Ce gaz a été préparé par le procédé de M. Berthelot (oxydation par l'acide azotique d'une dissolution bouillante de sulfate ferreux); il pénètre tout d'abord dans un laveur et arrive par un tube au fond du flacon dont il vient d'être parlé. Au début de l'expérience, si le courant gazeux n'est pas trop rapide, il est facile de suivre son absorption : les bulles se dégagent dans le laveur; aucune d'elles pourtant ne s'élève à la surface du mélange soumis à leur action. Peu à peu les particules de peroxyde d'osmium disparaissent, la liqueur brunit; enfin il se dépose, au sein d'une eau mère rouge brun clair, une poudre cristalline rouge orangé. Vers la fin de l'expérience, l'absorption du bioxyde d'azote est insensible; des vapeurs nitreuses se forment au-dessus du liquide et celui-ci contient, au bout de quelque temps, une quantité d'acide azotique suffisante pour empêcher la formation du sel orangé. On remédie à

cet inconvénient en ajoutant un peu d'azotite de potassium.

Il est important que l'opération soit menée du premier coup jusqu'à son terme, car une autre réaction se produit à la longue, celle qui donne l'osmyloxynitrite $OsO^3(AzO^2)^2K^2$, $3H^2O$ signalé plus haut. Si l'on abandonne au repos durant quelques heures une dissolution d'azotite de potassium et de peroxyde d'osmium insuffisamment traitée par le bioxyde d'azote, l'azotite réduit le peroxyde et l'on obtient de longues aiguilles noires d'osmyloxynitrite. C'est dans ces conditions, d'ailleurs, qu'elles ont été observées pour la première fois. Il est donc plus commode d'opérer avec de petites quantités de matière, 4^g à 5^g de peroxyde d'osmium par exemple; l'expérience peut alors être achevée en 1 ou 2 heures.

II. On peut encore observer la production d'osmylnitrite de potassium en traitant l'osmiate par une solution refroidie d'acide azoteux. Le même sel se forme aussi par double décomposition entre un osmylsel et l'azotite de potassium; avec l'osmylchlorure, en particulier, ce procédé devient une excellente préparation.

A une dissolution chaude et bien concentrée d'osmylchlorure, rendue stable par la présence d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique, on ajoute la quantité d'azotite de potassium prévue par l'équation :

$$OsO^2Cl^4K^2 + 4AzO^2K = OsO^2(AzO^2)^4K^2 + 4KCl.$$

Aussitôt la liqueur passe du rouge brun opaque au rouge brun clair; par refroidissement, l'osmylnitrite, un peu moins soluble que l'osmylchlorure, se dépose en beaux cristaux prismatiques rouge orangé.

Propriétés. — Le peu de stabilité de ces cristaux a seul empêché leur détermination cristallographique. A l'état sec, en effet, l'osmylnitrite de potassium s'altère au

bout de quelques jours et prend une couleur noirâtre. Ecrasé dans un mortier, il répand immédiatement l'odeur des vapeurs nitreuses et du peroxyde d'osmium. Si l'on expose à la lumière solaire un tube fermé contenant un peu de ce sel, la décomposition est très rapide: des aiguilles de peroxyde d'osmium se déposent sur les parois et du bioxyde d'azote se dégage, en sorte que l'atmosphère du tube se remplit de vapeurs nitreuses dès qu'on l'ouvre à l'air. Un choc violent sur le tube peut provoquer le même phénomène. C'est la réaction inverse de celle qui fournit le composé à partir du peroxyde d'osmium :

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 = OsO^4 + 2AzO + 2AzO^2K.$$

Après ce qui a été dit sur les osmylsels en général, il est facile de conjecturer quelles sont les propriétés de l'osmylnitrite de potassium.

L'eau le décompose, mais sans qu'il se forme un dépôt noir d'acide osmique; ce corps est, en effet, oxydé par l'acide azoteux mis en liberté et l'on perçoit seulement l'odeur du peroxyde d'osmium.

Un excès de potasse caustique en solution le fait passer à l'état d'osmiate de potassium, mais lorsqu'on ajoute progressivement à la solution d'osmylnitrite la quantité d'alcali strictement prévue par l'équation

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 + 2KOH = OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 2AzO^2K + H^2O,$$

on peut obtenir l'osmyloxynitrite de potassium. Ce composé se produit même avec la plus grande facilité si l'on substitue à l'alcali un excès d'azotite de potassium toujours légèrement basique.

L'ammoniaque ajoutée en faible quantité à la solution de l'osmylnitrite donne un sel nouveau, l'*azotite d'osmyldiammonium*

$$OsO^2(AzH^3)^4(AzO^2)^2.$$

C'est une poudre cristalline jaune, peu stable et tout à

fait analogue au chlorure et à l'oxalate de la même base. On peut représenter la réaction qui lui donne naissance par l'équation suivante :

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 + 4AzH^3 = OsO^2(AzH^3)^4(AzO^2)^2 + 2AzO^2K.$$

Le nouveau corps est d'une préparation assez dispendieuse; comme il ne présente qu'un intérêt secondaire, je ne l'ai point analysé. Sa constitution paraît cependant établie par le fait qu'il prend naissance dans les circonstances où l'on obtient en général avec les osmylsels les composés d'osmyldiammonium correspondants. Comme ceux-ci, d'ailleurs, il donne avec la potasse l'osmiate de potassium et un dégagement d'ammoniac. Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit des vapeurs nitreuses, et le produit de la réaction est une poudre jaune qu'une action énergique de l'hydracide ne parvient pas à transformer. Ce dernier résultat achève de caractériser le sel en question; en effet, le seul composé qui, indépendamment de l'azotite d'osmyldiammonium, pourrait, semble-t-il, prendre naissance est un osmyloxynitrite d'ammonium

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2$$

dont il sera question ultérieurement (p. 107). La réaction serait alors exprimée par l'équation

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 + 2AzH^4OH = OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 2AzO^2K + H^2O.$$

Cet osmyloxynitrite d'ammonium est une poudre cristalline jaune comme l'azotite d'osmyldiammonium. Il présente presque toutes les réactions de ce dernier corps; mais l'action énergique de l'acide chlorhydrique le transforme en cristaux rouge sang de chloroosmiate d'ammonium. Puisque, dans le cas présent, ce sel n'est jamais obtenu, il faut bien admettre que le composé résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'osmylnitrite de potassium est l'azotite d'osmyldiammonium, et alors la poudre jaune

que l'on recueille en le traitant par l'acide chlorhydrique n'est pas autre chose que le chlorure de la même base, le sel de Fremy (*voir* p. 50).

L'acide oxalique transforme l'osmylnitrite de potassium en osmyloxalate.

L'acide chlorhydrique donne par une action ménagée l'osmylchlorure; mais, si l'hydracide est concentré et bouillant, on obtient le chloroosmiate. Dans ce dernier cas, avec quelques précautions, la transformation est à peu près intégrale, malgré l'action oxydante des produits nitreux mis en liberté.

Cette dernière réaction a été utilisée pour doser l'osmium dans l'osmylnitrite de potassium, les autres procédés ne réussissant pas; ainsi, quand on chauffe le sel dans un courant d'hydrogène en présence d'un excès de carbonate de sodium, une partie de l'osmium passe à l'état de peroxyde vers 180°, c'est-à-dire dès que la décomposition commence, ce qui rend tout dosage impossible.

Analyse. — La matière dessséchée à froid sur du papier à filtres peut être chauffée jusqu'à 150° dans un courant d'hydrogène sans rien perdre de son poids; elle correspond à la formule

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2.$$

Les analyses, au nombre de cinq, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,24$ à $0^g,44$.

Os,	calculé : 39,34;	trouvé :	37,93.
K,	» 16,13;	»	16,09, 16,16.
Az,	» 11,57;	»	11,81, 12,04.

L'extrême instabilité de l'osmylnitrite de potassium permet de supposer que la préparation et l'étude d'autres osmylnitrites présenteront d'assez graves difficultés. Il importe cependant de remarquer que les procédés décrits plus haut pour l'obtention du sel de potassium, le premier surtout (réduction du peroxyde d'osmium par le

bioxyde d'azote en présence d'azotite de potassium), sont d'une grande généralité et peuvent être appliqués à la recherche des osmylnitrites de métaux ayant leurs azotites solubles.

§ 3. — Osmyloxalates.

L'action de l'acide oxalique ou de ses sels sur les combinaisons de l'osmium a été, jusqu'en ces dernières années, fort peu étudiée. Deux essais seulement ont été tentés dans ce sens : l'un par M. Wolcott Gibbs (*Amer. chem. Journ.*, t. III, 1881, p. 238), qui, faisant réagir de l'oxalate neutre d'ammonium sur une solution d'osmiate de potassium, obtint l'oxalate d'osmyldiammonium ; l'autre, moins heureux, de H. Rose (*Traité de Chimie analytique*, t. I, 1859, p. 212) qui, étudiant l'effet des principaux réactifs sur les solutions des chloroosmiates et, en particulier, du chloroosmiate de potassium, déclare que « l'acide oxalique est sans action ».

Il y avait tout lieu de croire cependant que l'acide oxalique pourrait donner, avec l'osmium, non seulement des composés ammoniométalliques, mais des sels complexes analogues à ceux que fournissent la plupart des métaux de la famille du platine, aux platooxalates, palladooxalates, rhodooxalates.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions. On trouvera dans ce travail une étude détaillée de deux formes d'oxalates complexes dérivés de l'osmium hexavalent :

les osmyloxalates..... $OsO^2(C^2O^4)^2M^2$,
les osmyloxyoxalates... $OsO^3(C^2O^4)M^2$;

et l'on verra aussi (p. 36) que l'existence d'autres combinaisons oxaliques correspondant à une valence inférieure du métal précieux est assez probable.

Le plus important des composés actuellement connus, l'osmyloxalate de potassium, dont la description suit

immédiatement, a été découvert par M. M. Vèzes (1). Ce sel a servi de point de départ à mes recherches ; il a été l'objet d'une étude particulièrement attentive.

OSMYLOXALATE DE POTASSIUM.

1° ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR UNE SOLUTION POTASSIQUE DE PEROXYDE D'OSMIUM.

Si l'on ajoute progressivement de l'acide oxalique cristallisé à une solution de peroxyde d'osmium dans une lessive de potasse, en maintenant le mélange à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on observe successivement les phénomènes suivants :

Tout d'abord la potasse et le peroxyde étant en excès par rapport à l'acide oxalique, on constate que le mélange primitivement coloré en rouge brun foncé prend la teinte rouge violet des solutions d'osmiate de potassium OsO^4K^2, en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz carbonique : l'oxalate de potassium formé dans la liqueur joue donc dans ces conditions un rôle réducteur et agit sur le peroxyde d'osmium comme le font l'alcool ou l'azotite de potassium dans les méthodes classiques de préparation de l'osmiate de potassium, signalées pour la première fois par Fremy (*loc. cit.*, p. 516). La réduction qui s'opère dans la liqueur peut dès lors être représentée par l'équation

$$(1)\quad OsO^4 + 2\,KOH + C^2O^4H^2 = OsO^4K^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Si l'on augmente la dose d'acide oxalique employé, on

(1) M. VÈZES, *Sur les combinaisons salines de l'osmium* (*Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux;* 29 juin 1899.) — L'étude qu'on va lire a paru presque intégralement dans le *Bulletin de la Société Chimique*, t. XXVII, p. 569, avec le titre suivant : *Sur les sels complexes de l'osmium: osmyloxalate de potassium*, par MM. M. Vèzes et L. Wintrebert.

voit apparaître, au sein de la liqueur violette, un précipité noir pulvérulent qui est, selon toute vraisemblance, l'acide osmique OsO^4H^2 décrit par Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 156). Ce corps, qui se produit toutes les fois qu'un osmiate se trouve en liqueur acide, prend naissance ici par suite de la présence d'un petit excès d'acide oxalique par rapport à la quantité correspondant à l'équation (1).

L'addition d'une nouvelle quantité d'acide oxalique a pour effet de redissoudre ce précipité en donnant une liqueur opaque, d'un brun noirâtre, qui enfin maintenue à l'ébullition, après addition d'un excès d'acide oxalique suffisant pour que la liqueur finale soit nettement acide, se décolore en majeure partie en donnant une solution jaune brun clair. Par refroidissement, celle-ci abandonne des cristaux bruns présentant au microscope l'aspect de fines aiguilles prismatiques biréfringentes. Comme on le verra plus bas, la composition de ces cristaux peut être représentée par la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2, 2H^2O,$$

et il convient de leur donner le nom d'*osmyloxalate de potassium*. Ce sel résulte de la réaction suivante, effectuée entre l'osmiate (ou l'acide osmique) formé d'abord et l'excès d'acide oxalique employé (ou son sel monopotassique) :

$$(2) \qquad OsO^4K^2 + 2C^2O^4H^2 = OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 2H^2O.$$

Abstraction faite des produits intermédiaires, l'équation suivante, obtenue par sommation des équations (1) et (2), exprime la formation du même sel à partir des matières premières mises en œuvre, peroxyde d'osmium et potasse :

$$(3) \qquad \begin{cases} OsO^4 + 2KOH + 3C^2O^4H^2 \\ \qquad = OsO^2)C^2O^4)^2K^2 + 2CO^2 + 4H^2O. \end{cases}$$

Des deux réactions (1) et (2) qui concourent à la forma-

tion de l'osmyloxalate de potassium, la seconde se produit très rapidement; on verra plus loin qu'une solution d'osmiate de potassium, traitée par un excès d'acide oxalique, donne presque aussitôt un dépôt abondant d'osmyloxalate. Au contraire, la première de ces réactions, la réduction du peroxyde, ne s'effectue que lentement et par une ébullition prolongée. Si, en effet, à une quantité donnée de peroxyde dissous dans la quantité équivalente de potasse on ajoute en une seule fois un excès d'acide oxalique [un peu plus que les trois molécules exigées par l'équation (3)], on obtient presque aussitôt la décoloration finale de la liqueur et celle-ci, par refroidissement, abandonne de l'osmyloxalate, mais elle n'en fournit qu'une quantité très faible et il se dépose en même temps à l'état fondu, puis à l'état solide, la majeure partie du peroxyde employé. Si l'on chauffe de nouveau le tout, on verra l'osmyloxalate et le peroxyde se redissoudre; après une heure d'ébullition, un nouveau refroidissement fournira beaucoup plus d'osmyloxalate et beaucoup moins de peroxyde que dans le cas précédent. Enfin la disparition complète du peroxyde et sa transformation intégrale en osmyloxalate ne pourront être observées que si l'on prolonge encore l'ébullition pendant quelques heures.

2° PRÉPARATION DE L'OSMYLOXALATE DE POTASSIUM A PARTIR DU PEROXYDE D'OSMIUM.

En conséquence des observations qui précèdent, le mode opératoire suivant devra être employé dans la préparation de l'osmyloxalate de potassium.

Une quantité connue, au moins approximativement, de peroxyde d'osmium (20^g par exemple) sera placée dans un ballon de 2 litres avec une solution aqueuse de potasse pure (15^g dans 500^{cm^3} d'eau distillée) et un excès d'acide oxalique cristallisé (50^g), de telle manière que la potasse et surtout l'acide oxalique soient en excès par rap-

port aux quantités relatives exigées par l'équation (3). Le col du ballon sera relié à un réfrigérant ascendant par un joint disposé de manière à éviter autant que possible le contact des vapeurs de peroxyde avec des substances organiques : rodage à l'émeri, ou ligature de caoutchouc sur deux tubes de diamètre peu différent pénétrant profondément l'un dans l'autre et constitués, l'un par le tube du réfrigérant, l'autre par le col étiré du ballon. Enfin on ajustera de la même façon, à l'extrémité supérieure du réfrigérant ascendant, un tube à boules contenant une petite quantité d'une solution de potasse destinée à retenir le peu de vapeurs de peroxyde qui pourraient échapper à la condensation.

L'appareil étant ainsi disposé, on porte à l'ébullition le contenu du ballon; il se dégage, avec du gaz carbonique, des vapeurs de peroxyde qui vont se condenser dans le réfrigérant et retombent à l'état fondu dans le ballon. On poursuit l'ébullition jusqu'au moment où l'on voit cesser ce dégagement de vapeurs de peroxyde, ce qui exige plusieurs heures (3 heures au moins avec les quantités indiquées plus haut). Pendant cette période on aura eu soin de renouveler fréquemment le contenu du tube à boules, la solution de potasse qu'il contient se transformant en carbonate par l'effet du gaz carbonique dégagé et devenant par là beaucoup moins capable d'arrêter les valeurs osmiques; la décoloration partielle qu'elle subit alors, passant du rouge brun au jaune clair, indique le moment où ce renouvellement est nécessaire.

Lorsqu'on ne voit plus de vapeurs de peroxyde se condenser dans le réfrigérant, on cesse de chauffer; il y aurait inconvénient à prolonger l'ébullition qui, surtout en présence d'un grand excès d'acide oxalique, pourrait donner naissance à des produits de réduction de l'osmyloxalate. On laisse refroidir, dans le ballon même, la liqueur limpide obtenue, qui fournit bientôt un abondant dépôt

cristallin d'osmyloxalate de potassium. Après refroidissement complet, on décante tout le contenu du ballon dans un entonnoir de Büchner, dans lequel le dépôt cristallin est rapidement débarrassé de son eau mère par aspiration à la trompe. On achève ensuite de le dessécher par compression dans du papier à filtres.

Conduite avec les précautions qui viennent d'être indiquées, l'opération n'est pas dangereuse, car la récolte des cristaux peut être faite sans que l'on soit gêné par l'odeur du peroxyde. En outre son rendement est presque quantitatif (38^{g} pour 20^{g} de peroxyde) : il ne manque en général que la quantité de sel correspondant aux vapeurs de peroxyde recueillies dans les solutions potassiques du tube à boules et qui pourront être utilisées dans une opération ultérieure.

Ajoutons enfin que l'osmyloxalate de potassium étant extrêmement peu soluble à froid, aussi bien dans les solutions des sels alcalins usuels que dans l'eau, s'obtient tout aussi facilement en présence de ces sels; par suite sa préparation constitue un excellent moyen pour récupérer, sous forme d'un sel stable et bien défini, l'osmium dans les résidus qui en contiennent, toutes les fois qu'on pourra faire dégager ce métal à l'état de peroxyde même mélangé à des vapeurs acides diverses.

3° AUTRES MODES DE PRÉPARATION.

A côté du mode fondamental de préparation qui vient d'être décrit, on peut employer, pour obtenir l'osmyloxalate de potassium, plusieurs autres procédés qu'il convient de mentionner ici.

I. Le premier, dont l'existence confirme un des points essentiels de la théorie émise plus haut, consiste à produire directement la seconde des deux réactions par lesquelles a été expliquée la formation de l'osmyloxalaté à partir du peroxyde. Il suffit, en effet, de faire une solution concen-

trée d'osmiate de potassium et de la traiter à chaud par un excès d'acide oxalique pour obtenir aussitôt, par refroidissement du mélange et conformément à l'équation (2), un abondant précipité d'osmyloxalate. La faible stabilité des solutions aqueuses d'osmiate de potassium, qui, surtout à chaud, se troublent fortement avec dépôt noir d'acide osmique, n'est pas un obstacle à cette opération, ce dépôt se redissolvant, comme on l'a vu plus haut, dans un excès d'acide oxalique : on peut, du reste, rendre ces solutions relativement stables, par l'addition d'une petite quantité de potasse; dans ce cas, le précipité noir d'acide osmique n'apparaîtra que transitoirement pendant le cours de la réaction lorsque l'acide oxalique ajouté à la réaction, sous forme cristallisée, n'y sera encore que partiellement dissous.

II. On peut obtenir encore le même sel en faisant digérer du peroxyde d'osmium avec une solution concentrée de bioxalate de potassium. Le mélange étant fait à froid et abandonné dans un flacon bouché à l'émeri, on n'observe d'abord aucune réaction, mais, au bout de quelques mois, le peroxyde solide a disparu, et l'on trouve au fond du flacon de beaux cristaux d'osmyloxalate de potassium.

La réaction effectuée peut être représentée par l'équation suivante :

$$Os O^4 + 4 C^2 O^4 KH = Os O^2 (C^2 O^4)^2 K^2 + C^2 O^4 K^2 + 2 CO^2 + 2 H^2 O.$$

Lente à froid, elle est accélérée par une élévation de température; mais dans ce cas, plus encore que dans le cas précédent, il est nécessaire de déboucher de temps en temps le flacon, pour éviter que le gaz carbonique qui s'y dégage lentement n'y cause une pression excessive. Ajoutons que cette méthode, moins pratique que les précédentes, s'il s'agit d'obtenir rapidement des quantités notables d'osmyloxalate de potassium, devient au contraire la seule convenable si l'on veut obtenir ce sel sous forme de cris-

taux assez gros pour pouvoir se prêter à des mesures goniométriques (¹).

III. Les relations d'échange que présentent entre eux les différents osmylsels (*voir* p. 47) permettent aussi d'obtenir aisément l'osmyloxalate.

Ce sel se forme immédiatement lorsqu'on traite par l'acide oxalique l'osmylnitrite de potassium. Il se produit de même par double décomposition entre l'osmylchlorure et l'oxalate de potassium. Dans les deux cas, le rendement est excellent par suite du peu de solubilité de l'osmyloxalate.

IV. Enfin, on pourra utiliser avec avantage l'action de l'acide oxalique ou du bioxalate de potassium sur l'osmyloxynitrite de potassium $OsO^3(AzO^2)^2K^2$.

L'extrême facilité avec laquelle ce dernier sel est obtenu à partir du peroxyde d'osmium (*voir* p. 102) rend cette réaction particulièrement précieuse. Avec l'acide oxalique, des produits nitreux sont mis en liberté qui pourraient oxyder l'osmyloxalate déjà formé si l'on n'employait pas un léger excès d'acide. Avec le bioxalate, il y a formation

---

(¹) Cristaux tricliniques formés des faces p (001), $f^{\frac{1}{2}}$ (111) (dominantes), h^1 (100), g^1 (010), $d^{\frac{1}{2}}$ ($1\bar{1}1$), $b^{\frac{1}{2}}$ ($11\bar{1}$), $x = (1\bar{3}\bar{1})$, $y = (1\bar{3}1)$. Les trois dernières sont rares et très petites. Les faces p et $d^{\frac{1}{2}}$ sont souvent imparfaites.

Paramètres..... $a:b:c = 0{,}50044:1:1{,}05503$.

Le signe optique est positif. Un des axes optiques coïncide sensiblement avec la normale à p (001). Le plan des axes fait un angle de 47° avec l'arête $pf^{\frac{1}{2}}$ (001) (111) et de 77° avec l'arête pg^1 (001) (010). L'angle des axes, observé dans l'air, sur la face p, est 64°,5, l'axe incliné sur la normale se trouvant du côté de l'angle $f^{\frac{1}{2}}g^1$ (111) (010).

Le dichroïsme est sensible; dans p, la couleur est jaune verdâtre pour les vibrations parallèles au plan des axes, et brun jaunâtre pour les vibrations perpendiculaires au plan des axes.

d'azotite de potassium, la réaction est exprimée par l'équation

$$Os O^3 (Az O^2)^2 K^2 + 2 C^2 O^4 KH = Os O^2 (C^2 O^4)^2 K^2 + 2 Az O^2 K + H^2 O.$$

4° PROPRIÉTÉS ET COMPOSITION.

I. L'*eau* froide dissout faiblement l'osmyloxalate de potassium, mais la solubilité du sel augmente notablement quand la température s'élève. Elle est sensiblement nulle, même à chaud, dans de l'eau chargée de chlorure de potassium.

Les solutions ainsi obtenues sont fort peu stables : portées à 80° environ, elles se troublent aussitôt avec production d'un dépôt noir d'acide osmique résultant de la réaction

$$Os O^2 (C^2 O^4)^2 K^2 + 2 H^2 O = Os O^4 H^2 + 2 C^2 O^4 KH.$$

En même temps, elles émettent l'odeur caractéristique du peroxyde d'osmium, dont la formation paraît due à la grande oxydabilité de l'acide osmique en présence de l'air et de l'eau (Moraht et Wischin, *loc. cit.*, p. 156).

La même décomposition se produit à froid, mais plus lentement.

Elle est empêchée par la présence d'une petite quantité d'oxalate de potassium et surtout d'acide oxalique ou de bioxalate. Par suite, la décomposition qu'éprouve le sel au contact de l'eau pure sera limitée par la présence du bioxalate formé. A froid, la dose d'acide oxalique nécessaire pour donner de la stabilité à une solution concentrée d'osmyloxalate est très faible : $\frac{1}{10}$ de centimètre cube d'une liqueur oxalique demi-normale suffit pour empêcher la décomposition de 100^{cm^3} d'une solution saturée. Toutefois cette dose est à augmenter, si la solution qu'il s'agit de rendre stable doit être chauffée, en raison de la tempéra-

ture à atteindre; elle doit croître aussi avec la dilution de la solution.

En présence d'une quantité d'acide oxalique libre suffisante pour assurer la stabilité des solutions obtenues, l'eau dissout environ 0,75 pour 100 de son poids d'osmyloxalate à 15°, et 3 pour 100 à 50°.

II. A l'inverse de l'acide oxalique, la *potasse* facilite la décomposition de l'osmyloxalate de potassium, mais les produits de la réaction sont différents suivant la façon dont on l'effectue.

Si l'on verse lentement une solution légèrement acide d'osmyloxalate dans un excès de lessive de potasse, le mélange prend immédiatement la teinte rouge violet des solutions d'osmiate de potassium, et ce sel, formé conformément à l'équation

$$Os O^2 (C^2 O^4)^2 K^2 + 4 KOH = Os O^4 K^2 + 2 C^2 O^4 K^2 + 2 H^2 O,$$

se dépose à l'état cristallisé par refroidissement, si l'on a opéré sur des solutions chaudes et suffisamment concentrées.

Supposons au contraire que l'on fasse tomber goutte à goutte la lessive alcaline dans la solution d'osmyloxalate; on verra chaque goutte provoquer, au point où elle tombe, dans la liqueur, une coloration brun foncé rappelant celle qui caractérise les solutions de peroxyde dans la potasse. Même si l'agitation du liquide empêche cette formation de colorations locales, on voit sa teinte générale se foncer par l'addition de quantités croissantes d'alcali et tendre vers le noir. En même temps, il apparaît transitoirement un précipité noir très ténu, qui est, selon toute vraisemblance, constitué par de l'acide osmique, et l'on perçoit aussi l'odeur du peroxyde d'osmium; ce n'est que lorsqu'il a été employé un grand excès d'alcali que l'on voit apparaître la teinte violette des solutions d'osmiate.

III. L'*ammoniaque* ajoutée en quantité équivalente à une solution d'osmyloxalate de potassium fournit un préci-

pité cristallin jaune : c'est l'oxalate d'osmyldiammonium découvert en 1881 par M. Wolcott Gibbs (*loc. cit.*, p. 238) et qui prend ici naissance conformément à l'équation

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 4AzH^3 = OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4 + C^2O^4K^2.$$

IV. L'*acide chlorhydrique* versé en excès sur des cristaux d'osmyloxalate de potassium les attaque vivement au voisinage de l'ébullition en dégageant du chlore et donnant une liqueur jaune qui abandonne par refroidissement des octaèdres réguliers rouge sang de chloroosmiate de potassium (Os calculé : 39,63 ; trouvé : 40,09. — 2KCl calculé : 30,95 ; trouvé : 30,37). Cette transformation peut être représentée par l'équation

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 8HCl = OsCl^6K^2 + Cl^2 + 2C^2O^4H^2 + 2H^2O.$$

L'*acide bromhydrique* fournit dans les mêmes conditions le bromoosmiate de potassium signalé dernièrement (*loc. cit.*, p. 124) par MM. Rosenheim et Sasserath (Os + 2KBr calculé : 57,30 ; trouvé : 57,65).

V. *Constitution de l'osmyloxalate de potassium.* — Toutes ces réactions, qui rattachent le nouveau sel à des composés déjà connus de l'osmium, constituent autant d'arguments indirects en faveur de la constitution qui lui a été attribuée. Sa transformation en acide osmique ou en osmiate par l'eau ou les alcalis, comme sa préparation par l'osmiate de potassium et l'acide oxalique, s'effectuent sans aucun dégagement gazeux : il ne se produit donc dans ces réactions aucun phénomène d'oxydation ni de réduction ; par suite, l'osmyloxalate est, comme l'osmiate, un dérivé de l'osmium hexavalent. La transformation que lui fait subir l'ammoniaque et dans laquelle se conserve le groupement OsO^2 caractéristique des osmyl-sels, conduit à la même conclusion. Enfin sa transformation, en chloroosmiate, sel dérivé de l'osmium quadrivalent, est accompagnée d'un dégagement de chlore dont le dosage

(calculé : 13,8 pour 100 du poids de sel mis en œuvre; trouvé : 14,1 pour 100) permet de vérifier quantitativement l'équation écrite en dernier lieu et, par suite, fournit la mesure de la différence des valences dont est affecté l'osmium dans l'un et l'autre sel.

VI. L'osmyloxalate de potassium est étroitement relié à quelques-uns des nouveaux sels dont la description sera donnée au cours de ce travail. Voici très brièvement quelles sont les plus intéressantes de ces relations.

Une action ménagée de l'acide chlorhydrique le transforme en osmylchlorure de potassium :

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 4HCl = OsO^2Cl^4K^2 + 2C^2O^4H^2.$$

C'est une phase intermédiaire de la réaction signalée plus haut à propos du même hydracide.

Un excès d'azotite de potassium le fait passer à l'état d'osmyloxynitrite. Ce résultat, dû sans doute à ce que l'azotite est toujours légèrement basique, peut s'expliquer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} &OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 2AzO^2K + 2KOH \\ &= OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 2C^2O^4K^2 + H^2O. \end{aligned}$$

On remarquera que ces deux réactions sont précisément inverses de celles qui permettent la formation de l'osmyloxalate à partir de l'osmylchlorure et de l'osmyloxynitrite.

Enfin, traité par l'acide iodhydrique, l'osmyloxalate se transforme en un sel nouveau, l'iodoosmiate, analogue aux chloroosmiate et bromoosmiate (*voir* p. 124).

VII. *Action de la chaleur.* — Calciné *dans le vide*, l'osmyloxalate préalablement déshydraté fournit uniquement du gaz carbonique; la quantité de gaz dégagé montre que la décomposition se fait conformément à l'équation

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 = OsO + CO^3K^2 + 3CO^2.$$

On doit admettre que le carbonate du résidu subit dans

ces conditions un commencement de dissociation, car ce résidu rougit fortement la phtaléine, et l'on recueille un peu plus de 3^{mol} d'anhydride carbonique par molécule de sel ($3\,CO^2$ calculé : 25,71; trouvé : 27,18, 26,90, 27,20, 27,27, 27,14). Lorsqu'on réduit par l'hydrogène le mélange $OsO + CO^3K^2$, il se forme de la vapeur d'eau :

$$OsO + CO^3K^2 + 2\,H = Os + CO^3K^2 + H^2O.$$

Il suffit, pour recueillir cette eau, de placer à l'extrémité du tube à réduction un tube à anhydride phosphorique; le dosage de cette eau est néanmoins une opération fort délicate, à cause de l'extrême déliquescence du produit soumis à l'action de l'hydrogène (H^2O calculé : 3,51; trouvé : 3,74).

Chauffé progressivement *dans un courant d'hydrogène pur*, l'osmyloxalate de potassium perd rapidement vers 80° son eau de cristallisation. La température s'élevant, le sel ainsi déshydraté ne subit plus aucune perte de poids jusqu'aux environs de 180°. A cette température, la décomposition commence; elle se poursuit sans qu'on observe à aucun moment la production de peroxyde d'osmium. On obtient d'abord un résidu noir très brillant qui paraît formé de bioxyde d'osmium et d'oxalate neutre de potassium. La température s'élevant encore, le bioxyde est réduit et l'oxalate se transforme en carbonate, de sorte qu'après calcination au rouge sombre le résidu correspond sensiblement à la composition $Os + CO^3K^2$ (calculé : 64,15; trouvé : 63,89, 64,98, 64,36, 64,42, 63,85, moyenne : 64,30). Ce résidu contient une petite quantité de potasse libre, comme celui qui résulte de la calcination dans le vide.

Entre la température de 180°, où commence la décomposition du sel déshydraté, et celle du rouge sombre, le sel fournit, dans l'hydrogène, un peu de gaz carbonique et de la vapeur d'eau; dans le gaz carbonique, au contraire, il

ne se forme pas d'eau du tout. Il y a donc lieu d'admettre que, dans le premier cas, la vapeur d'eau qui se dégage provient de l'action de l'hydrogène sur l'oxygène du sel anhydre et que, par conséquent, c'est de l'eau de réduction.

Porté assez brusquement à une température supérieure à 200°, l'osmyloxalate de potassium se décompose violemment avec projection de la matière; le sel est donc explosif. On verra plus loin que ce caractère appartient également à tous les autres osmyloxalates.

VIII. *Analyse.* — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2, 2H^2O.$$

Les analyses ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,4$ à $0^g,9$. On en trouvera les résultats résumés dans le tableau suivant (1) :

	Calculé.		Trouvé.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moy.
Os....	191,0	37,21	37,59	37,46	37,55	»	37,34	37,11	37,4
2K....	78,3	15,25	15,06	15,27	15,51	»	15,24	15,10	15,24
4C....	48,0	9,35	»	»	»	9,53	»	»	9 53
10O...	160,0	31,17	»	»	par différence		»	»	30,74
$2H^2O$..	36,0	7,02	»	7,19	7,02	»	7,03	»	7,03
	513,3	100,00							100,00

La proportion 30,74 pour 100, obtenue par différence pour l'oxygène, est trop voisine de la proportion théorique 31,17 pour 100, pour qu'il puisse subsister un doute sur le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans l'osmyloxalate en dehors de ceux que contiennent l'eau de cristallisation et les groupes oxaliques.

(1) I-IV, échantillon préparé par le peroxyde d'osmium, l'acide oxalique et la potasse.

V, échantillon préparé à partir de l'osmiate de potassium.

VI, échantillon préparé par le peroxyde d'osmium et le bioxalate potassique.

OSMYLOXALATE DE SODIUM.

Préparation. — On obtient l'osmyloxalate de sodium de la même manière que celui de potassium, en ajoutant de l'acide oxalique à une solution de peroxyde d'osmium dans une lessive de soude caustique et en portant le tout à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Une équation tout analogue à l'équation (3) donnée page 61 caractérise la réaction et indique en même temps les proportions des corps réagissants qui sont pratiquement les plus avantageuses. L'ébullition doit être longtemps maintenue, car l'osmyloxalate de sodium se forme plus lentement encore que celui de potassium et le composé qui prend tout d'abord naissance est un oxalate acide de sodium. Ce dernier sel, très peu soluble, se rassemble en masses compactes qui peuvent d'autant mieux gêner l'ébullition que la solubilité de l'osmyloxalate de sodium oblige à opérer en liqueur assez concentrée. Il semble donc préférable de prendre comme point de départ un mélange convenable de peroxyde d'osmium, de bioxalate de sodium bien divisé et d'acide oxalique, additionné de trois ou quatre fois son poids d'eau. En opérant de la sorte, la réaction est généralement terminée après 60 heures d'ébullition, et il se dépose par refroidissement de gros cristaux rouge brun mêlés à une petite quantité d'oxalate de sodium. On décante alors, si la liqueur ne présente plus l'odeur du peroxyde d'osmium ; on dissout à nouveau dans l'eau mère les cristaux rouges séparés à la pince ; puis, après addition d'une petite quantité de peroxyde, on maintient à l'ébullition jusqu'à disparition complète de ce composé. Le sel obtenu ensuite est parfaitement homogène.

Si l'on ajoute à l'eau mère un peu de chlorure de calcium, l'oxalate de sodium qu'elle tient en dissolution passe à l'état de chlorure plus soluble et il se forme un

précipité d'oxalate de calcium. Après filtration et évaporation à une douce chaleur, on peut recueillir une nouvelle quantité de sel rouge bien pur (1).

Propriétés. — L'osmyloxalate de sodium a d'une manière générale les propriétés de l'osmyloxalate de potassium. Il est un peu plus stable au contact de l'eau et notablement plus soluble: 100^{cm^3} en dissolvent environ 7^g à la température ordinaire.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se déshydrate rapidement vers 100° et sa décomposition commence vers 180°; elle se produit brusquement avec déflagration si l'élévation de température est rapide.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2Na^2,2H^2O.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,7$ à $0^g,9$.

Os calculé :	39,70;	trouvé :	39,79,	39,91,	40,01.
Na »	9,58;	»	9,40,	10,01,	
H^2O »	7,48;	»	7,98,	7,61,	7,51.

OSMYLOXALATE D'AMMONIUM.

Préparation. — I. On a vu que, pour former l'osmyloxalate de sodium, il y a quelque avantage à traiter le peroxyde d'osmium par le bioxalate sodique. Le procédé décrit par M. M. Vèzes pour la préparation du sel de potas-

(1) Cristaux clinorhombiques formés des faces m (110), h^1 (100), g^1 (010), $o^{\frac{1}{2}}$ (201) (très développée), $d^{\frac{1}{2}}$(111), $b^{\frac{1}{2}}$ (11$\bar{1}$) (très petites), $a^{\frac{1}{2}}$ (20$\bar{1}$) [id.].

Paramètres..... $a : b : c = 1{,}3034 : 1 : 0{,}9805$. $\beta = 75°12'$.

Dichroïsme très marqué dans un plan parallèle à g^1; couleur jaune verdâtre pour les vibrations normales à g^1, rouge sang foncé pour les autres.

sium (action de l'acide oxalique sur une solution de peroxyde dans l'alcali) aurait pu cependant s'appliquer sans modification. Il devient absolument nécessaire de le transformer si l'on veut obtenir l'osmyloxalate d'ammonium.

L'ammoniaque, en effet, réduit le peroxyde d'osmium en donnant un composé très stable, l'osmiamate d'ammonium $OsO^3Az(AzH^4)$. On ne peut donc songer à faire agir l'acide oxalique sur une dissolution ammoniacale de ce peroxyde; il faut partir du bioxalate. En outre, l'action doit être ménagée pour que seul le radical oxalique opère la réduction : dans une expérience où j'avais simplement reproduit les conditions qui avaient permis d'obtenir l'osmyloxalate de sodium, la liqueur a pris rapidement une teinte noire, indice d'une forte décomposition.

J'ai donc mis en présence, dans une faible quantité d'eau, du bioxalate d'ammonium et du peroxyde d'osmium. Les proportions étaient à peu près celles réclamées par la formule

$$OsO^4 + 4(C^2O^4)AzH^4.H = OsO^2(C^2O^4)^2(AzH^4)^2 + C^2O^4(AzH^4)^2 + 2CO^2 + 2H^2O.$$

Le liquide n'a jamais été porté à l'ébullition, mais seulement maintenu à une température voisine de 80°. Au bout de 3 semaines de chauffe continue, le peroxyde avait entièrement disparu. La liqueur, extrêmement foncée, fut abandonnée au refroidissement et laissa déposer de gros cristaux rouge grenat *isomorphes de ceux de l'osmyloxalate de potassium* (1).

(1) Cristaux tricliniques généralement aplatis suivant p, formés des faces p (001), g^1 (010), $d^{\frac{1}{2}}$ ($1\bar{1}1$), $f^{\frac{1}{2}}$ (111), $c^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), $b^{\frac{1}{2}}$ ($11\bar{1}$), $b^{\frac{3}{2}}$ ($11\bar{3}$), x ($1\bar{3}\bar{1}$), i^1 (011) (très rare et douteuse).

Paramètres..... $a : b : c = 0{,}4995 : 1 : 1{,}0451$.

Propriétés optiques. — Cristaux positifs. Le plan des axes extérieurs fait avec la normale à p (001) un angle de 10° environ. Sa trace

II. Les mêmes cristaux se produisent également lorsqu'on soumet l'osmyloxynitrite d'ammonium, déjà mentionné page 57, à l'action énergique d'une solution chaude et concentrée d'acide oxalique ou de bioxalate d'ammonium. La réaction est analogue à celle qui fournit l'osmyloxalate potassique à partir de l'osmyloxynitrite correspondant (*voir* p. 66). Ce procédé de préparation est de beaucoup préférable au précédent, surtout si l'on opère sur de petites quantités de matière.

Propriétés. — L'osmyloxalate d'ammonium a les mêmes propriétés que le sel correspondant de potassium. Il est toutefois plus soluble : 100^{cm^3} d'eau en dissolvent environ 10^g à la température ordinaire.

L'ammoniaque ajoutée en faible quantité à sa solution concentrée la décolore presque entièrement et il se forme un précipité d'oxalate d'osmyldiammonium. Cette réaction est tout à fait caractéristique :

$$OsO^2(C^2O^4)^2(AzH^4)^2 + 4\,AzH^3 = OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4 + C^2O^4(AzH^4)^2.$$

Au contraire, la transformation inverse, celle de l'oxalate d'osmyldiammonium en osmyloxalate d'ammonium par l'action de l'acide oxalique, ne peut être effectuée.

L'acide iodhydrique fait passer le sel à l'état d'iodo-osmiate.

Chauffé graduellement dans un courant d'hydrogène, il

---

sur p fait un angle de 30°,5 avec l'arête $pf^{\frac{1}{2}}$ et un angle de 93°,5 avec l'arête pg^1. Les directions d'extinction dans p font des angles de 62°,5 et 27°,5 avec l'arête pg^1, la première dans l'angle $g^1f^{\frac{1}{2}}$, la seconde dans l'angle $g^1d^{\frac{1}{2}}$. Les deux axes sont placés entre la normale à p (001) et la normale à g^1 (010). L'angle des axes extérieurs pour la raie D, vu dans p, est de 54° 10′ avec $\rho < v$. L'axe le plus rapproché de la normale à p fait avec elle un angle de 11° environ.

Dichroïsme très prononcé dans p : couleur jaune clair pour les vibrations parallèles au plan des axes optiques, rouge sang pour les vibrations perpendiculaires à ce plan.

se déshydrate rapidement vers 65°; sa décomposition, facilement explosive, commence à 190°; le résidu obtenu après calcination au rouge sombre est de l'osmium métallique.

Le dosage de ce métal est donc particulièrement facile; il conduit à une nouvelle confirmation de la formule attribuée en général aux osmyloxalates.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2(AzH^4)^2, 2H^2O.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,3$ à $0^g,4$.

Os	calculé :	40,54;	trouvé : 40,50,	40,50.
Az	»	5,96;	» 6,01,	
C	»	10,19;	» 10,21,	
H^2O	»	7,64;	» 8,15,	7,99.

OSMYLOXALATE D'ARGENT.

Préparation. — Ce sel se produit par double décomposition entre l'osmyloxalate de potassium et l'azotate d'argent :

(1) $$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 2AzO^3Ag = OsO^2(C^2O^4)^2Ag^2 + 2AzO^3K.$$

L'opération présente quelques difficultés. En effet, dès que l'on a versé l'azotate d'argent dans la solution de l'osmyloxalate, on perçoit une forte odeur de peroxyde d'osmium; la liqueur se trouble; une boue noire formée d'acide osmique OsO^4H^2 et d'oxalate d'argent se dépose et la décomposition est d'autant plus accentuée que la température est plus élevée. Par filtration il vient un liquide jaune bien clair; mais, si ce liquide est abandonné à un lent refroidissement, les mêmes symptômes de décomposition apparaissent et les cristaux d'osmyloxalate d'ar-

gent, quand il s'en produit, sont souillés d'impuretés.

On obtient des résultats satisfaisants en mélangeant une solution d'osmyloxalate de potassium à 40° environ et une solution froide de nitrate d'argent. Après filtration rapide, le liquide est refroidi dans de la glace fondante. Cet abaissement de température rend la décomposition beaucoup plus lente et, au bout de quelques heures, l'osmyloxalate peut être recueilli sous forme d'aiguilles brunes parfaitement transparentes au microscope.

Si l'on a pris la quantité de nitrate d'argent strictement prévue par l'équation (1), on trouve encore, après refroidissement, des cristaux d'osmyloxalate de potassium. Ce fait s'explique aisément : dans la décomposition partielle qui se produit toujours lors du mélange des deux solutions, 1^{mol} d'osmyloxalate réagit sur 4^{mol} d'azotate d'argent :

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 4AzO^3Ag + 2H^2O \\ \quad = OsO^4H^2 + 2C^2O^4Ag^2 + 2AzO^3K + 2AzO^3H, \end{array}\right.$$

et le liquide séparé par filtration n'est pas assez riche en azotate d'argent pour que tout l'osmyloxalate de potassium qu'il contient soit transformé. On emploiera donc environ une fois et demie la quantité d'azotate d'argent prévue par l'équation (1). Malgré toutes ces précautions, le produit obtenu, même parfaitement homogène, contient toujours une petite quantité de potassium, environ $\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ d'atome par molécule de sel. Cette quantité varie avec les échantillons analysés, elle est d'ailleurs très faible ; on ne peut donc admettre l'hypothèse d'un sel mixte. Pareil fait a été souvent observé à propos de sels complexes d'argent préparés par double décomposition à partir du sel correspondant de potassium ; on parvient généralement à éliminer le métal alcalin en faisant recristalliser en présence d'azotate d'argent. Mais ce procédé ne peut trouver ici son application, vu l'extrême instabilité de l'osmyloxalate d'argent au contact de l'eau. J'ai seulement essayé d'obtenir ce sel à partir de l'osmyloxalate de sodium, qui ne donne

pas lieu au même inconvénient; le rendement ayant été presque insignifiant, je n'ai pas poussé plus loin mes recherches sur ce composé d'intérêt secondaire.

Propriétés. — A l'état sec, l'osmyloxalate d'argent est bien stable, même sous l'action de la lumière.

Chauffé graduellement dans un courant d'hydrogène, il ne perd rien de son poids jusqu'à 160°. Sa décomposition commence vers 170° : elle se produit avec déflagration violente, si l'élévation de température est un peu rapide; après calcination au rouge sombre, le résidu est formé d'osmium, d'argent et d'un peu de carbonate de potassium, dont on s'explique facilement la provenance.

Si l'on agite des cristaux d'osmyloxalate d'argent avec une solution chaude d'un chlorure métallique, il se forme du chlorure d'argent et l'on obtient par filtration une liqueur parfaitement claire au sein de laquelle se dépose, après refroidissement, l'osmyloxalate du métal employé. Celui-ci participe évidemment à l'impureté du composé dont il provient; aussi ce mode de préparation générale des osmyloxalates n'a-t-il été employé que dans le cas où il n'y en avait point d'autre. On remarquera toutefois que la majeure partie du potassium renfermé dans le sel d'argent demeure en solution, en sorte que l'osmyloxalate obtenu est malgré tout sensiblement pur.

Analyse. — La matière, desséchée à froid sur du papier à filtres, correspond à peu près à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2Ag^2.$$

Les analyses, au nombre de six, ont porté sur des quantités de matière comprises entre $0^g,3$ et $0^g,6$.

Os	calculé :	31,06;	trouvé :	30,59,	30,95,	31,27,
				30,86,	31,09.	
Ag	»	35,11;	»	30,05,	31,70,	29,67.

OSMYLOXALATE DE BARYUM.

L'osmyloxalate de baryum s'obtient facilement par double décomposition lorsqu'on verse une solution de chlorure de baryum dans une solution chaude et concentrée d'un osmyloxalate alcalin bien soluble, celui de sodium par exemple.

Toutefois ce procédé ne permet pas d'obtenir un produit rigoureusement pur. En effet, la solution de l'osmyloxalate alcalin n'est stable à chaud qu'en présence d'une petite quantité d'acide oxalique et, de ce fait, quand on ajoute le chlorure de baryum, il se produit toujours une petite quantité d'un osmyloxalate anormal de baryum, très peu soluble, dont il va être incessamment question. On ne pourrait d'ailleurs éliminer ce corps étranger sans altérer celui que l'on veut purifier.

L'osmyloxalate de baryum se présente sous forme d'aiguilles jaune verdâtre réunies en petites houppes. Il se dissout dans l'eau à peu près dans les mêmes proportions que l'osmyloxalate de potassium et sa solution est jaune brun. Additionnée d'une faible quantité d'ammoniaque, cette solution fournit un précipité d'oxalate de baryum et un dépôt cristallin d'oxalate d'osmyldiammonium.

Il est nécessaire de chauffer le sel vers 125° si l'on veut qu'il perde rapidement toute son eau de cristallisation ; sa décomposition commence aux environs de 170°.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2Ba, 4H^2O.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,23$ à $0^g,38$.

Os calculé :	31,39;	trouvé :	30,53,	30,37.
Ba	»	22,58;	»	23,63,	23,08.
H^2O	»	11,84;	»	12,02,	11,97.

OSMYLOXALATE ANORMAL DE BARYUM.

On obtient, uniquement avec le baryum, un osmyloxalate dont la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2,\ 6H^2O$$

ne correspond pas à la formule générale des osmyloxalates et qui ne peut même être rapproché d'aucun autre osmyl-sel. Il peut être considéré comme résultant de l'addition de 1^{mol} d'oxalate de baryum à 1^{mol} de l'osmyloxalate normal étudié précédemment.

Préparation. — I. Cet osmyloxalate anormal de baryum se prépare de la manière suivante : A une solution chaude et concentrée d'osmyloxalate de potassium contenant 1^{mol} d'acide oxalique par molécule de sel, on ajoute du chlorure de baryum. Aucun précipité ne se produit, mais on trouve, après refroidissement dans une liqueur à peine colorée, un abondant dépôt de cristaux jaune brun ayant l'aspect de tables rhombiques très bien formées (¹). On peut formuler ainsi la réaction qui leur donne naissance :

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + C^2O^4H^2 + 2BaCl^2 = OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2 + 2KCl + 2HCl.$$

Le rendement est excellent si l'on opère en solution aussi concentrée que possible et, par suite, bien chaude; la présence de l'acide oxalique assure la stabilité dans ces conditions. Un excès de chlorure de baryum n'est pas à redouter; il n'amène pas la formation d'oxalate de baryum et semble plutôt faciliter le dépôt du sel en diminuant sa solubilité. Dans une expérience où l'on avait pris une fois

(¹) Cristaux clinorhombiques ne présentant en général que les faces $p(001)$ et $m(110)$; rarement les faces $d^1(112)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, e^1 (011), toujours très petites.

Paramètres..... $a : b : c = 1,7653 : 1 : 1,3002$, $\beta = 72°41'20''$.

et demie la quantité de chlorure requise par l'équation ci-dessus, 1^{g},66 d'osmyloxalate anormal de baryum a été recueilli ; le rendement théorique était 1^{g},74.

II. L'osmyloxalate normal de baryum peut également servir à la préparation du sel anormal ; il suffit d'ajouter à sa solution chaude et concentrée de l'acide oxalique et du chlorure de baryum conformément à l'équation

$$OsO^2(C^2O^4)^2Ba + C^2O^4H^2 + BaCl^2 = OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2 + 2HCl.$$

Propriétés. — Lorsqu'on essaie de dissoudre l'osmyloxalate anormal de baryum dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide oxalique, une partie du sel se dissout sans altération, l'autre se décompose en sel normal qui se dissout également et en oxalate neutre de baryum qui demeure au fond du vase. Après refroidissement, la liqueur toujours limpide abandonne quelques cristaux du sel primitif, tandis que l'osmyloxalate normal, plus soluble, demeure en solution.

Chauffé progressivement dans un courant d'hydrogène, l'osmyloxalate anormal de baryum se déshydrate rapidement vers 70° ; il est plus stable que les autres osmyloxalates, puisque sa décomposition ne commence qu'à 230° environ ; après calcination au rouge sombre, il laisse un résidu formé d'osmium et de carbonate de baryum (*voir* Tableau des analyses).

La même calcination opérée dans le vide donne 4^{mol} de gaz carbonique pour 1^{mol} de sel ($4CO^2$ calculé : 20,23 ; trouvé : 20,34, 19,88), résultat conforme à l'équation

$$OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2 = Os + 2CO^3Ba + 4CO^2.$$

Analyse. — La quantité de matière analysée a varié entre 0^{g},5 et 0^{g},8. Le sel avait été préparé soit à partir de l'osmyloxalate de potassium (I-III), soit à partir de l'osmyloxalate barytique normal (IV), ou encore provenait

d'une recristallisation du premier échantillon (V).

	Calculé.		Trouvé.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Os.....	191,0	21,96	21,94	22,07	22,03	22,76	»
2Ba.....	274,8	31,59	31,01	31,73	31,50	31,54	»
6C.....	72,0	8,28	»	»	»	»	»
14O.....	224,0	25,75	»	»	»	»	»
$6H^2O$.....	108,1	12,42	12,31	»	»	12,23	12,41
	869,9	100,00					
$Os + 2CO^3Ba$.	585,8	67,34	66,81	66,69	66,85	67,26	67,03

OSMYLOXALATE DE STRONTIUM.

L'osmyloxalate de strontium peut se préparer en agitant des cristaux d'osmyloxalate d'argent avec une solution assez concentrée de chlorure de strontium à 50° environ.

Le liquide brun foncé obtenu après filtration ne renferme que l'osmyloxalate alcalino-terreux, et le renferme en totalité s'il ne demeure au fond du vase ayant servi à la réaction que le précipité blanc de chlorure d'argent. On reçoit ce liquide dans un mélange réfrigérant; par suite de ce refroidissement brusque, une petite quantité de cristaux se dépose immédiatement. On les recueille alors sur une assiette poreuse où ils sont rapidement desséchés. Toutes ces précautions sont nécessaires, car la liqueur est extrêmement instable : même si on la maintient à une température voisine de 0°, elle noircit bientôt en donnant naissance à de l'acide osmique et à de l'oxalate de strontium.

A l'état sec, le sel obtenu est assez stable; il forme une poudre jaune grisâtre composée d'une multitude de parallélépipèdes aplatis.

D'autres essais, tentés à partir des osmyloxalates alcalins, ont seulement fourni des mélanges d'osmyloxalate et d'oxalate de strontium.

Analyse. — La matière, desséchée à froid comme il a

été dit plus haut, correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2Sr, 4H^2O.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,18$ à $0^g,2$.

Os calculé :	34,19;	trouvé :	34,32,	34,51,	34,19.
Sr	» 15,68;	»	16,19.		
H^2O	» 12,90;	»	12,03,	13,46.	

OSMYLOXALATES DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM.

En opérant sur le calcium comme il a été dit pour le strontium, j'ai obtenu une poudre cristalline jaune verdâtre assez stable à l'état sec. Ce produit contient

l'osmyloxalate de calcium..... $OsO^2(C^2O^4)^2Ca, 2H^2O$,

mais aussi un peu d'oxalate de calcium. Bien que les conditions de l'expérience aient été plusieurs fois variées, cette impureté n'a pu être éliminée. L'eau mère qui donne naissance à l'osmyloxalate est extrêmement instable et répand une forte odeur de peroxyde d'osmium, indice d'une décomposition partielle.

Par l'action d'une solution de chlorure de magnésium sur des cristaux d'osmyloxalate d'argent, on obtient toujours, dans les conditions signalées plus haut, une poudre cristalline jaune d'or. C'est là un mélange de

l'osmyloxalate de magnésium.... $OsO^2(C^2O^4)^2Mg, 2H^2O$

et d'oxalate du même métal. L'eau mère qui laisse déposer le sel présente tous les signes de décomposition signalés à propos de l'osmyloxalate de calcium.

OSMYLOXALATES DE MÉTHYLAMMONIUM ET D'ÉTHYLAMMONIUM.

La stabilité de l'osmyloxalate d'ammonium laissait prévoir qu'on pourrait obtenir avec les ammoniums substitués des composés analogues bien définis. L'expérience a

vérifié cette prévision et le fait est d'autant plus intéressant qu'on n'avait signalé jusqu'ici pour l'osmium aucune combinaison de ce genre. Toutefois je n'ai réussi à préparer les osmyloxalates d'ammonium substitués que par double décomposition entre leur chlorure et l'osmyloxalate d'argent, méthode sujette à la critique signalée à propos de ce dernier corps.

L'*osmyloxalate de méthylammonium* forme des aiguilles brunes biréfringentes assez analogues aux cristaux du sel potassique. Il est un peu plus soluble que ce dernier; sa solution est assez stable, surtout en présence d'une petite quantité d'acide oxalique; traité par l'acide chlorhydrique, il fournit le chloroosmiate de méthylammonium. Chauffé dans l'hydrogène, il se déshydrate rapidement vers 90°.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2(CH^3-AzH^3)^2, 2H^2O.$$

Une analyse a été effectuée avec $0^g,5685$ de matière.

Os calculé : 38,26; trouvé : 37,87.

H^2O » 7,22; » 7,18.

L'*osmyloxalate d'éthylammonium* est tout à fait analogue au sel précédent. Il a même aspect, même stabilité, l'acide chlorhydrique le transforme également en chloroosmiate. Chauffé dans l'hydrogène, il se déshydrate rapidement vers 80°.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2(C^2O^4)^2(C^2H^5-AzH^3)^2, 2H^2O.$$

Une analyse a été faite avec $0^g,3787$ de matière.

Os calculé : 36,23; trouvé : 36,02.

H^2O » 6,83; » 7,34.

D'autres essais tentés avec les chlorhydrates d'aniline et de phénylhydrazine n'ont conduit à aucun résultat.

§ IV. — Osmylchlorures.

OSMYCHLORURE DE POTASSIUM ANHYDRE.

Préparation. — La préparation de ce composé s'effectue avec la plus grande facilité.

I. On utilise les relations d'échange que présentent les osmylsels et l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'osmylnitrite ou l'osmyloxalate de potassium; ou bien encore on se sert des réactions permettant de passer d'un osmyloxysel à un osmylsel (*voir* p. 100) et l'on traite par l'hydracide l'osmyloxynitrite de potassium. De toute façon il est préférable de prendre comme point de départ un nitrite complexe; on observe alors un dégagement de vapeurs nitreuses et l'osmylchlorure constitue le seul produit solide de la transformation.

Pratiquement, on opérera toujours avec l'osmyloxynitrite. Ce sel est, en effet, d'une préparation beaucoup plus aisée que l'osmylnitrite $OsO^2(AzO^2)^4K^2$; il contient aussi en moindre proportion les produits nitreux dont l'action oxydante pourrait détruire l'osmylchlorure. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 4HCl = OsO^2Cl^4K^2 + 2AzO^2H + H^2O.$$

Si l'on a soin également d'employer un excès d'acide chlorhydrique, l'oxydation est négligeable, et le rendement devient quantitatif. Le seul écueil à éviter est une action trop énergique qui conduirait au chloroosmiate. On versera donc sur les cristaux d'osmyloxynitrite une solution acide moyennement concentrée et, tout en élevant la température pour favoriser le dégagement des vapeurs nitreuses, on veillera à ne point dépasser 50° ou 60°.

II. On obtient encore l'osmylchlorure de potassium en traitant l'osmiate de ce métal par une solution d'acide chlorhydrique. La réaction est tout d'abord celle que présente l'osmiate avec les acides les plus faibles, précipita-

tion d'une poudre noire, l'acide osmique, et dégagement de peroxyde d'osmium provenant de l'oxydation rapide de ce composé :

$$OsO^4K^2 + 2HCl = OsO^4H^2 + 2KCl.$$

Ensuite le précipité se dissout entièrement dans l'excès d'acide sous l'influence de la chaleur, et la liqueur contient non pas du chlorure osmique et du chlorure de potassium, comme le croyait Frémy (*loc. cit.*, p. 520), mais bien l'osmylchlorure et une petite quantité de chlorure de potassium correspondant à l'osmium éliminé à l'état de peroxyde :

$$OsO^4H^2 + 2KCl + 2HCl = OsO^2Cl^4K^2 + 2H^2O.$$

L'acide chlorhydrique a donc sur l'osmiate une action analogue à celle de l'acide oxalique.

III. Enfin une oxydation convenable du chloroosmiate $OsCl^6K^2$ par un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique peut également conduire à l'osmylchlorure.

Ce procédé fournit un fort bon rendement, mais il ne saurait dans la pratique être comparé à celui qui a été décrit en premier lieu. Il est surtout intéressant au point de vue théorique (*cf.* p. 48).

Le chloroosmiate de potassium est peu stable au contact de l'eau; sa solution devient, au contraire, très stable en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique; si même elle contient cet acide en proportion notable, on peut la traiter à l'ébullition par l'acide azotique sans qu'une quantité importante d'osmium passe à l'état de peroxyde; il se dégage seulement une faible odeur de ce composé.

On traite donc quelques grammes de chloroosmiate par un mélange formé, par exemple, de 20^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré et de 5^{cm^3} d'acide azotique pur. L'expérience a été faite en chauffant au voisinage de l'ébullition, dans un appareil distillatoire tout en verre spécialement adapté aux opérations sur le peroxyde d'os-

mium. Aucun dépôt de ce peroxyde n'a été observé sur les parois froides de l'appareil, mais la liqueur, primitivement jaune comme les solutions de chloroosmiate, a pris bientôt la teinte rouge brun; de temps en temps elle a été additionnée d'acide chlorhydrique pour compenser les pertes amenées par l'évaporation, puis, quand tout le chloroosmiate fut entré en solution, le liquide a été rapidement évaporé jusqu'à siccité, enfin repris par une solution chlorhydrique très étendue, et la dissolution obtenue a fourni par une nouvelle évaporation un abondant dépôt d'osmylchlorure.

Propriétés. — L'osmylchlorure de potassium, lorsqu'il est exempt d'eau de cristallisation, se présente en cristaux rouge grenat généralement octaédriques et pouvant atteindre de fort belles dimensions (1). Ces cristaux se distinguent très aisément des octaèdres réguliers de chloroosmiate par leurs propriétés biréfringentes. A l'état sec, ils sont bien stables; à la longue, cependant, et même à l'abri de la lumière, leur surface se ternit : l'analyse n'a pas permis de déterminer la nature de ce phénomène.

Le nouveau sel est très soluble dans l'eau, mais ses solutions ne sont stables qu'en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Au contact de l'eau pure, il se décompose partiellement en donnant une poudre noire, l'acide osmique; la liqueur devient acide et contient du chlorure de potassium (*voir* p. 49).

L'action de la potasse varie légèrement suivant les circonstances. Si l'on verse lentement, dans une solution concentrée d'alcali, une solution d'osmylchlorure, le mélange prend immédiatement la couleur rouge violet de l'osmiate de potassium. Mais, si le contact avec la potasse est établi moins rapidement, par exemple si l'on se contente de projeter les cristaux d'osmylchlorure dans la

(1) Cristaux quadratiques présentant seulement les faces $b^{\frac{1}{2}}$ (111), direction de clivage facile; $\frac{c}{a} = 0{,}88104$.

solution alcaline, la liqueur prend la teinte rouge brun des solutions de peroxyde d'osmium dans la potasse et chaque cristal laisse un résidu noir que l'analyse a démontré être de l'acide osmique. $1^g,3$ du sel a donné dans ces conditions environ $0^g,3$ d'acide osmique (Os calculé : 74,32 pour 100; trouvé : 74,73 pour 100).

L'ammoniaque ajoutée en petite quantité à une solution d'osmylchlorure provoque la formation d'une poudre cristalline jaune, le chlorure d'osmyldiammonium; la réaction, d'ailleurs, manque de netteté.

L'acide chlorhydrique concentré transforme intégralement l'osmylchlorure en chloroosmiate à la température d'ébullition. Le dosage du chlore mis en liberté (Cl calculé : 16,00 pour 100; trouvé : 15,70 pour 100) montre que la transformation est exactement représentée par l'équation :

$$Os O^2 Cl^4 K^2 + 4 H Cl = Os Cl^6 K^2 + 2 Cl + 2 H^2 O.$$

Il est bon d'observer que ces diverses réactions constituent autant d'arguments en faveur de la composition attribuée à l'osmylchlorure et, en général, aux osmylsels.

L'extrême facilité avec laquelle se prépare l'osmylchlorure, sa grande solubilité, la stabilité de ses solutions en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique font de ce composé le point de départ de plusieurs réactions intéressantes.

Si l'on ajoute, par exemple, à sa solution faiblement acidulée de l'oxalate neutre de potassium, aussitôt l'osmyloxalate se précipite. L'azotite de potassium donne une réaction analogue dont le terme est l'osmylnitrite de potassium.

Quelles qu'aient été les proportions d'oxalate ou de nitrite employées, je n'ai jamais obtenu que les deux osmylsels indiqués et nullement des composés intermédiaires osmylchlorooxalates, osmylchloronitrites, analogues à certains dérivés que l'on rencontre dans la chimie

du platine et de plusieurs autres métaux de son groupe.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sel se décompose au delà de 200° sans déflagration; si le courant d'hydrogène est lent, une partie de l'osmium s'échappe à l'état de peroxyde; s'il est rapide, tout l'osmium peut être ramené à l'état métallique.

La réaction, toutefois, s'accomplit beaucoup mieux en présence d'un excès de carbonate de sodium; tout le chlore demeure alors à l'état de chlorure et il se dégage uniquement du gaz carbonique et de l'eau (*voir* p. 33).

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2Cl^4K^2.$$

Les analyses ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,1$ à $1^g,3$. Les échantillons employés avaient été préparés au moyen, soit de l'osmyloxynitrite (I-IV), soit de l'osmyloxalate (V), soit du chloroosmiate (VI); dans ce dernier cas, le sel avait subi l'altération physique dont il a été parlé plus haut.

	Calculé		Trouvé.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moy.
Os..	191,0	43,11	»	»	43,26	42,73	»	»	43,00
2K.	78,3	17,67	17,46	17,86	»	»	17,54	»	17,62
4Cl.	141,8	32,00	»	»	32,04	»	»	32,20	32,12
2O.	32,0	7,22	»	»	par différence.		»	»	7,26
	443,1	100,00							100,00

On remarquera combien le nombre obtenu par différence pour l'oxygène est voisin de celui que suppose la formule attribuée au sel.

OSMYLCHLORURE DE POTASSIUM HYDRATÉ.

Ce composé ne diffère du précédent que par l'addition de 2 molécules d'eau de cristallisation; il se prépare absolument de la même façon et possède exactement les mêmes propriétés. Ce sont simplement les conditions dans

lesquelles se forment les cristaux qui amènent le dépôt de l'un ou de l'autre sel. Les cristaux s'obtiennent-ils par refroidissement d'une solution chaude et concentrée, ils sont uniquement constitués par l'osmylchlorure anhydre; prennent-ils naissance au sein d'une solution froide soumise à une lente évaporation, en présence d'acide sulfurique par exemple, ils forment, au contraire, l'osmylchlorure hydraté.

Il eût été intéressant de déterminer le point de transition entre ces deux sels, l'opacité de leur dissolution ne l'a pas permis. Il semble, toutefois, que cette température, où la dissolution peut demeurer en équilibre au contact de l'une et l'autre espèce de cristaux, se trouve comprise entre les limites où varie la température ordinaire. En effet, une liqueur dont la température était très peu supérieure à celle du laboratoire avait été soumise à une très lente évaporation en présence d'acide sulfurique : elle contenait uniquement des cristaux anhydres; placée dans un endroit un peu plus froid, elle a fourni, au bout de quelques instants, un abondant dépôt de sel hydraté.

L'osmylchlorure hydraté de potassium se présente en cristaux rouge grenat nullement octaédriques; quand il s'est déposé rapidement, il forme de petites lamelles allongées, généralement groupées en étoiles et dont la couleur tire légèrement sur le brun (1).

A l'état sec, ces cristaux sont très stables, même leurs

(1) Cristaux tricliniques formés des faces p (001), g^1 (010), $b^{\frac{1}{2}}(11\bar{1})$, $f^{\frac{1}{2}}(111)$, $c^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}\bar{1})$, plus rarement $d^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}1)$, très rarement $e^{\frac{1}{2}}(0\bar{2}1)$ et $i^{\frac{1}{2}}(021)$.

Aplatis suivant p, et généralement allongés suivant la zone $pf^{\frac{1}{2}}$.

Paramètres..... $a : b : c = 0,5882 : 1 : 1,1795$.

Dans p les directions d'extinction font avec l'arête $g'p$ des angles de 64° et 26°, la première dans l'angle $g^1 d^{\frac{1}{2}}$, la seconde dans l'angle $g^1 f^{\frac{1}{2}}$. Les vibrations parallèles à la première direction donnent dans des cristaux très minces une couleur brun rougeâtre, les vibrations parallèles à la seconde une couleur jaune.

faces ne se ternissent pas à la longue comme celles des cristaux anhydres.

Chauffés dans un courant d'hydrogène, ils se déshydratent très rapidement.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2Cl^4K^2, 2H^2O.$$

Deux analyses ont été effectuées avec $0^g,2439$ obtenu à partir de l'osmyloxalate et $0^g,1934$ préparé au moyen du chloroosmiate.

Os	calculé : 39,86;	trouvé :	39,61.	
Cl	» 29,60;	»	29,37,	29,94.
H^2O	» 7,52;	»	7,59,	7,55.

OSMYLCHLORURE D'AMMONIUM ANHYDRE.

Ce composé s'obtient par double décomposition entre l'osmylchlorure potassique et le chlorure d'ammonium.

On peut également le préparer par un procédé analogue à celui qui fournit le sel de potassium : action d'une solution chlorhydrique sur l'osmyloxynitrite d'ammonium :

$$OsO^2(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 4HCl = OsO^2Cl^4(AzH^4)^2 + 2AzO^2H + H^2O.$$

A la différence de ce qui se passe avec le potassium, aucune réaction ne se produit à froid ; et, si l'on élève progressivement la température, il se forme tout d'abord un composé intermédiaire très peu soluble, l'osmyloxychlorure d'ammonium $OsO^3Cl^2(AzH^4)^2$ (*voir* p. 115). C'est en réagissant sur ce sel à température un peu élevée que l'hydracide fournit l'osmylchlorure. On est assuré que l'opération est terminée quand il ne reste plus aucun corps solide au fond du vase ayant servi à l'expérience. La liqueur possède alors une couleur rouge brun foncé; par évaporation convenable elle laisse déposer des cristaux

rouge grenat *isomorphes de l'osmylchlorure potassique anhydre* (¹).

L'osmylchlorure d'ammonium est un peu moins soluble que ce dernier sel; il possède d'une manière générale toutes ses propriétés. L'action énergique de l'acide chlorhydrique le transforme en chloroosmiate d'ammonium.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$Os O^2 Cl^4 (Az H^4)^2.$$

Une analyse a été faite avec $0^g,1120$ de matière.

Os calculé : 47,88 ; trouvé : 47,50.

Cl » 35,55 ; » 36,14.

§ V. — Osmylbromures.

OSMYLBROMURE DE POTASSIUM HYDRATÉ.

Le seul procédé commode pour obtenir l'osmylbromure de potassium consiste à traiter par l'acide bromhydrique l'osmyloxynitrite de potassium :

$$Os O^3 (Az O^2)^2 K^2 + 4 H Br = Os O^2 Br^4 K^2 + 2 Az O^2 H + H^2 O.$$

Un excès d'acide est à éviter, car il amènerait la formation du bromoosmiate, beaucoup moins soluble que l'osmylbromure :

$$Os O^2 (Az O^2)^2 K^2 + 6 H Br = Os Br^6 K^2 + 2 Az O^2 + 3 H^2 O.$$

Il importe aussi, pour la même raison, que l'hydracide se trouve immédiatement au contact d'une grande quantité d'osmyloxynitrite. Le peu de stabilité de ce sel en présence de l'eau ne permettant pas qu'on le traite en solution, on se contentera d'en placer les cristaux sous une couche d'eau froide et de verser goutte à goutte l'acide bromhydrique en agitant le mélange.

(¹) Cristaux quadratiques formés des faces $b^{\frac{1}{2}}$ (111) et h^1 (100) très petites, clivage assez net suivant $b^{\frac{1}{2}}$; $\frac{c}{a} = 0,90737$.

Dans ces conditions l'action oxydante des produits nitreux formés dans la réaction pourrait s'exercer et détruire une partie de l'osmylbromure; on évitera donc avec soin de chauffer et l'on se contentera de favoriser le dégagement des vapeurs nitreuses en opérant en liqueur concentrée et en diminuant la pression extérieure.

Par lente évaporation le sel se dépose à l'état de cristaux rouge grenat d'assez grandes dimensions, mais très aplatis et fort enchevêtrés.

Ces cristaux retiennent 2 molécules d'eau de cristallisation et sont *isomorphes de ceux de l'osmylchlorure hydraté* (1). Le sel anhydre n'a jamais été obtenu. Peut-être ce sel se formerait-il dans les conditions où se forme lui-même l'osmylchlorure anhydre; mais on vient de voir que ces conditions ne sont pas favorables à une bonne préparation de l'osmylbromure; par suite je n'ai point cherché à les réaliser.

L'osmylbromure de potassium possède, d'une manière générale, toutes les propriétés de l'osmylchlorure. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se déshydrate rapidement vers 60°.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^2Br^4K^2,\ 2H^2O.$$

---

(1) Cristaux tricliniques aplatis suivant p, formés des faces p (001), g^1 (010), i^1 (011) (rare), $b^{\frac{1}{2}}$ ($22\bar{1}$), $f^{\frac{3}{2}}$ ($22\bar{3}$) (rare), $c^{\frac{1}{2}}$ ($2\bar{2}\bar{1}$).

Isomorphe de l'osmylchlorure hydraté de potassium, mais avec des faces différentes.

Paramètres..... $a : b : c = 0,6015 : 1 : 1,2987$.

L'orientation optique est tout à fait la même que dans l'osmylchlorure. Les directions d'extinction font avec l'arête pg^1 des angles de 63° et de 27°, la première dans l'angle $g^1c^{\frac{1}{2}}$, la seconde dans l'angle $g^1b^{\frac{1}{2}}$. Mais les vibrations parallèles à la première direction donnent une couleur jaune assez clair, les vibrations parallèles à la seconde une couleur brun foncé.

Les analyses ont été effectuées avec $0^g,2547$ et $0^g,108$.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
Os.....	191,0	29,06	29,29	»
2K.....	78,3	11,92	»	12,18
4Br.....	319,9	48,67	49,19	»
2O.....	32,0	4,87	»	»
$2H^2O$.....	36,0	5,48	5,58	5,46
	657,2	100,00		

OSMYLBROMURE D'AMMONIUM.

Ce composé s'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur l'osmyloxynitrite d'ammonium. Les circonstances de la réaction sont celles qui ont été décrites à propos de l'osmylchlorure d'ammonium. A froid, aucune transformation ne se produit. Si l'on élève un peu la température, il y a d'abord production d'un osmyloxybromure d'ammonium très peu soluble $OsO^3Br^2(AzH^4)^2$ (*voir* p. 116), puis celui-ci passe à l'état d'osmylbromure $OsO^2Br^4(AzH^4)^2$ qui entre en solution, enfin l'osmylbromure peut, sous une action plus énergique de l'hydracide, se transformer en bromoosmiate $OsBr^6(AzH^4)^2$.

Cette dernière réaction est beaucoup plus rapidement obtenue en présence d'un excès d'acide bromhydrique que ne l'est la transformation en chloroosmiate par l'acide chlorhydrique. Il en résulte que la préparation de l'osmylbromure d'ammonium présente d'assez grandes difficultés, puisque, à la température où se fait la réaction, on ne pourrait éviter l'action oxydante des produits nitreux mis en liberté qu'en employant un excès d'acide bromhydrique.

Le sel se présente en cristaux rouge grenat assez analogues à ceux des osmylchlorures ou osmylbromures précédemment décrits.

Il n'est pas très soluble, sa solution est rouge brun.

J'ai vainement essayé d'obtenir avec l'iode des composés

analogues aux osmylchlorures et osmylbromures. Quand on opère, par exemple, avec les précautions indiquées à propos de l'osmylbromure potassique, une violente réaction se produit dès que les premières gouttes de la solution iodhydrique se trouvent en contact avec l'osmyloxynitrite, et une quantité notable d'iode est mise en liberté. Les seuls composés qui prennent naissance dans ces conditions sont les iodoosmiates dont il sera question page 124.

CHAPITRE III.

OSMYLOXYSELS.

§ I. — Étude générale.

A la suite des sels étudiés au chapitre précédent et qui dérivent tous de la formule

$$Os O^2 X^4 M^2,$$

M, X ayant les significations déjà indiquées, se place une famille de composés qui se rattachent également à l'osmium hexavalent et dont l'existence était jusqu'ici totalement ignorée. Leur formule générale

$$Os O^3 X^2 M^2$$

ne diffère de celle des osmylsels que par la substitution d'un atome d'oxygène à deux radicaux acides monovalents X; de là le nom d'*osmyloxysels* par lequel ils ont été désignés.

Les différents types d'osmyloxysels examinés dans ce travail sont :

le type osmyloxynitrite.....	$Os O^3 (Az O^2)^2 M^2$,
le type osmyloxyoxalate.....	$Os O^3 (C^2 O^4) M^2$,
le type osmyloxychlorure....	$Os O^3 Cl^2 M^2$,
le type osmyloxybromure....	$Os O^3 Br^2 M^2$.

Avant de décrire spécialement le ou les représentants de chacun de ces types, il convient d'en présenter une étude générale. Nous examinerons donc successivement les procédés généraux de formation des osmyloxysels, leurs

réactions communes et surtout les relations qu'ils possèdent avec les osmylsels.

I. — PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE FORMATION.

1° *Par l'action d'un sel réducteur sur le peroxyde* OsO^4.

L'osmyloxynitrite de potassium s'obtient par la seule action du nitrite de ce métal sur le peroxyde d'osmium :

$$Os\,O^4 + 3\,Az\,O^2K = Os\,O^3(Az\,O^2)^2K^2 + Az\,O^3K.$$

Si l'oxalate neutre de potassium remplace le nitrite, on obtient encore l'osmyloxyoxalate, mais beaucoup plus lentement.

La méthode n'a pu fournir jusqu'ici d'autres types d'osmyloxysels (¹). Il y a lieu de remarquer en quoi consiste son originalité. Depuis longtemps on a utilisé l'action des sels réducteurs sur le peroxyde d'osmium. C'est ainsi que Fremy (*Ann. de Chim. et Phys.*, 3ᵉ série, t. XLIV, 1855, p. 391) s'est servi de l'azotite de potassium pour préparer l'osmiate de potassium ; de même Martius (*Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle,* Inaug. Diss. Göttingen, 1860, p. 7) a obtenu l'osmiocyanure de potassium $Os(C\,Az)^6K^4$, $3H^2O$, en traitant le peroxyde OsO^4 par du cyanure de potassium. Mais ces savants prenaient comme point de départ une solution potassique de peroxyde, tandis que, dans le cas actuel, les cristaux de peroxyde ont été simplement mis dans la solution aqueuse du sel réduc-

(¹) Divers essais ont été tentés avec les cyanure, sulfocyanure et cyanate de potassium. Les deux premiers de ces composés ont fourni des sels probablement nouveaux ; je les ai réservés pour une étude ultérieure. Ils ne semblent pas, en effet, se rattacher à l'osmium hexavalent, car l'addition de potasse à leur solution ne fait pas apparaître la couleur rouge violacé caractéristique de l'osmiate de potassium. Le cyanate a donné au bout de quelque temps un sel bien connu (*voir* plus loin, p. 127), l'osmiamate de potassium ; ce résultat s'explique aisément par la présence de l'ammoniaque dans les produits de décomposition du cyanate au contact de l'eau.

teur, et, par suite, les résultats obtenus ont été tout différents.

2° *Par l'action ménagée d'un acide sur l'osmyloxynitrite.*
(Procédé spécial aux osmyloxysels ammoniacaux.)

La méthode précédente peut fournir de bons résultats avec d'autres métaux que le potassium; elle ne saurait toutefois conduire aux osmyloxysels d'ammonium. En effet les sels réducteurs ammoniacaux sont généralement peu stables et de plus leur action sur le peroxyde OsO^4 fournit plutôt le sel d'osmyldiammonium qui leur correspond. Ainsi le plus stable d'entre eux, l'oxalate neutre d'ammonium, donne avec ce peroxyde non pas l'osmyloxyoxalate d'ammonium $OsO^3(C^2O^4)(AzH^4)^2$, mais l'oxalate d'osmyldiammonium $OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4$.

Au contraire, par double décomposition entre l'osmyloxynitrite de sodium et le chlorure d'ammonium, on obtient, avec la plus grande facilité, l'osmyloxynitrite d'ammonium $OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2$, et ce composé, soumis à l'action ménagée des acides oxalique, chlorhydrique et bromhydrique, fournit avec dégagement de vapeurs nitreuses les osmyloxysels correspondants. Ainsi dans le cas de l'acide chlorhydrique on a la réaction

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 2HCl = OsO^3Cl^2(AzH^4)^2 + 2AzO^2H.$$

Ce résultat est d'autant plus intéressant que les trois acides mentionnés ne paraissent pas donner avec l'osmyloxynitrite de potassium d'autres composés que des osmylsels, en sorte que l'ammonium seul fournit un représentant à chacun des quatre types d'osmyloxysels.

Toutefois il est impossible de poursuivre sur ces dérivés ammoniacaux une étude aussi détaillée que celle précédemment exposée sur les osmylsels de potassium. Ceux-ci, du moins, étaient très stables en liqueur acide et assez solubles dans l'eau, tandis que les osmyloxysels d'ammonium montrent en toutes circonstances une stabilité très faible; leur solubilité est presque nulle, et, si l'on met à

part l'osmyloxynitrite, leur préparation présente d'assez grandes difficultés. Enfin ce sont des poudres jaunes tout à fait semblables d'aspect extérieur et que l'on peut aisément confondre entre elles ainsi qu'avec les sels d'osmyldiammonium.

II. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Les osmyloxysels présentent à peu près les mêmes réactions que les osmylsels, quoique avec une netteté moins grande. On peut les relier aux dérivés dans lesquels l'osmium est affecté de la même valence et les rattacher aussi aux sels du métal tétravalent les mieux définis.

Ainsi l'eau les décompose avec formation d'acide osmique

$$Os\,O^3X^2M^2 + H^2O = Os\,O^4H^2 + 2MX.$$

La décomposition s'opère lentement à froid, mais très rapidement à chaud, et je n'ai pas trouvé, comme dans le cas des osmylsels, le moyen de l'atténuer.

La potasse fournit avec tous les osmyloxysels alcalins l'osmiate de potassium, facilement reconnaissable à sa couleur rouge violet. C'est de toutes les réactions la plus caractéristique :

$$Os\,O^3X^2M^2 + 2KOH = Os\,O^4K^2 + 2MX + H^2O.$$

Enfin l'action énergique des hydracides permet d'obtenir, à partir des osmyloxysels, les chloroosmiates, bromoosmiates, iodoosmiates. Avec l'acide chlorhydrique, par exemple, on a

$$Os\,O^3X^2M^2 + 8H\,Cl = Os\,Cl^6M^2 + 2HX + Cl^2 + 3H^2O.$$

Cette réaction permet de distinguer immédiatement les osmyloxysels des composés d'osmyldiammonium que l'action même énergique des hydracides ne parvient pas à transformer. Il est à remarquer aussi qu'elle conduit tout d'abord aux osmylsels; le paragraphe suivant fera mieux comprendre les conditions dans lesquelles on obtient ces intermédiaires.

297230

III. — RELATIONS ENTRE LES OSMYLOXYSELS ET LES OSMYLSELS.

1° *Passage des osmyloxysels aux osmylsels.*

A. On peut transformer un osmyloxysel en l'osmylsel du même type (c'est-à-dire contenant le même radical acide), par l'action ménagée de l'acide simple ($C^2O^4H^2$, HCl, etc.) qui leur correspond.

La réaction est générale pour les sels d'ammonium, exception faite cependant pour le nitrite à cause des propriétés oxydantes de l'acide azoteux. Ainsi l'acide oxalique transforme l'osmyloxyoxalate d'ammonium en osmyloxalate:

$$Os\,O^2(C^2O^4)(AzH^4)^2 + C^2O^4H^2 = Os\,O^2(C^2O^4)^2(AzH^4)^2 + H^2O.$$

De même les acides chlorhydrique et bromhydrique fournissent à partir des osmyloxychlorure et osmyloxybromure d'ammonium les osmylchlorure et osmylbromure ammoniacaux.

B. On peut également passer d'un osmyloxysel à un osmylsel d'un autre type par l'action de l'acide simple correspondant à ce dernier.

Rien de plus naturel en ce qui concerne les sels ammoniacaux, puisque les osmyloxyoxalate, osmylchlorure, osmylbromure d'ammonium s'obtiennent à partir de l'osmyloxynitrite par l'action des acides correspondants; une action plus énergique de ces acides conduira alors aux osmylsels d'ammonium. Dans ce cas, la réaction (A) qui vient d'être indiquée est simplement précédée par la réaction d'échange signalée plus haut à propos des procédés généraux de formation des osmyloxysels.

Avec les sels de potassium, au contraire, cette réaction d'échange ne paraît pas exister, et l'on obtient immédiatement les osmyloxalate, osmylchlorure, osmylbromure de potassium par l'action des acides correspondants sur l'osmyloxynitrite de potassium sans que la formation d'osmyl-

oxysels intermédiaires puisse être observée. Les hydracides, par exemple, fournissent alors la réaction suivante :

$$Os\,O^3(Az\,O^2)^2K^2 + 4HX = Os\,O^2X^4K^2 + 2Az\,O^2H + H^2O.$$

2° *Passage des osmylsels aux osmyloxysels.*

Ce passage est difficilement obtenu ; l'osmylsel constitue une forme plus stable que l'osmyloxysel. Cependant en deux circonstances j'ai pu, à partir de l'osmylnitrite, retrouver l'osmyloxynitrite (*cf.* Étude spéciale de ce corps, p. 102).

D'abord en soumettant à l'action d'une très faible quantité de potasse une solution de cet osmylsel, mieux encore en traitant cette solution par un excès d'azotite de potassium, lequel est toujours légèrement alcalin. Dans ce cas on pourrait même prendre comme point de départ non pas l'osmylnitrite, mais l'un des autres osmylsels, le premier effet de l'azotite étant de transformer cet osmylsel en osmylnitrite.

Ensuite en mélangeant deux solutions d'osmiate et d'osmylnitrite.

IV. — CONCLUSION.

La formule générale

$$Os\,O^3\,X^2\,M^2$$

a été adoptée pour les sels qui viennent d'être étudiés.

Il est possible dès à présent de justifier ce choix et en particulier l'attribution à chacun d'eux de 3^{at} d'oxygène indépendamment de ceux qui peuvent figurer dans le radical X. Qu'on se rappelle, par exemple, la réaction qu'ils présentent tous avec un excès de potasse, réaction qui s'accomplit sans aucun dégagement gazeux et dont le terme est l'osmiate de potassium ; ou encore celle qui permet, toujours sans dégagement gazeux, le passage, en liqueur acide, d'un osmyloxysel à l'osmylsel correspondant.

Sans doute l'instabilité ordinaire des osmyloxysels ne

permet pas, comme dans le cas des osmylsels, de multiplier ici les preuves générales. Mais on a déjà vu et l'on constatera encore plus loin qu'il existe pour le principal d'entre eux, l'osmyloxynitrite de potassium, bien d'autres réactions intéressantes à ce point de vue, et les relations qui unissent les différents osmyloxysels permettent au moins de conclure par analogie de ce cas particulier au cas général.

Enfin les données analytiques que l'on trouvera à l'occasion de chaque monographie spéciale s'accordent beaucoup mieux avec la formule indiquée plus haut qu'avec toute autre, et cette dernière raison achève de dissiper tous les doutes.

L'existence des osmyloxysels est un fait d'autant plus remarquable qu'il n'a été formé jusqu'ici aucun produit de ce genre avec les autres métaux de la famille du platine.

Les seuls composés dont on peut actuellement les rapprocher sont des oxalates complexes du tungstène et du molybdène signalés il y a quelques années par M. Rosenheim (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. IV, p. 358). Les plus importants de ces corps, les sels de potassium, ont pour formule

$$Tu O^3(C^2O^4)K^2,H^2O, \quad Mo O^3(C^2O^4)K^2,H^2O$$

§ II. — Osmyloxynitrites.

OSMYLOXYNITRITE DE POTASSIUM.

Préparation. — I. Ce composé se prépare avec une facilité remarquable. Si l'on enferme dans un flacon bouché à l'émeri une solution moyennement concentrée d'azotite de potassium et quelques cristaux de peroxyde d'osmium, la liqueur prend d'abord la couleur jaune brun des dissolutions alcalines de peroxyde, puis la teinte devient plus foncée et, au bout de quelque heures, apparaissent, surtout au voisinage des cristaux de peroxyde, des aiguilles brun noir très brillantes. Après quelques jours, tout le flacon est tapissé d'aiguilles semblables dont quelques-unes

atteignent plusieurs centimètres de longueur (¹); on peut ouvrir sans aucun danger, le liquide ne présente plus aucune odeur.

Le sel obtenu provient évidemment de la réduction du peroxyde par l'azotite (on constate, en effet, dans l'eau mère la présence d'azotate de potassium), l'oxyde inférieur ainsi formé s'unissant ensuite à l'azotite non transformé. La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante :

$$OsO^4 + 3AzO^2K = OsO^3(AzO^2)^2K^2 + AzO^3K.$$

Tel est le mode de préparation fondamental de l'osmyl-oxynitrite.

II. Le même sel prend naissance en bien d'autres circonstances; ces diverses réactions n'offrent d'intérêt que parce qu'elles apportent chacune un argument en faveur de la constitution qui lui a été attribuée.

A. Si, dans une solution potassique de peroxyde d'osmium contenant exactement 2^{mol} de potasse par molécule de peroxyde, on fait passer un courant de bioxyde d'azote, on retrouve, après évaporation convenable de la liqueur, les mêmes aiguilles brun noir. Ce résultat n'est facilement expliqué que par l'équation suivante :

$$OsO^4 + 2KOH + 2AzO = OsO^3(AzO^2)^2K^2 + H^2O.$$

En réalité, dès que le bioxyde d'azote a passé dans la liqueur, celle-ci se trouble par l'apparition d'une poudre noire qui est, selon toute vraisemblance, l'acide osmique. En même temps que la réaction précédente, il se produit donc la réaction

$$OsO^4 + 2KOH + 2AzO = OsO^4H^2 + 2AzO^2K,$$

ou bien encore la suivante :

$$OsO^3(AzO^2)^2K^2 + H^2O = OsO^4H^2 + 2AzO^2K,$$

(¹) Cristaux clinorhombiques formés des faces h^1 (100), g^1 (010), m (110), h^3 (210), d^1 (112) et b^1 ($11\bar{3}$), allongés suivant la zone $h^1 g^1$ et fréquemment maclés parallèlement à h^1.

Paramètres..... $a : b : c = 1{,}0923 : 1 : 0{,}8682$, $\beta = 79°8'30''$.

si l'on admet que l'osmyloxynitrite se forme tout d'abord et se décompose ensuite sous l'influence de l'eau. Quoi qu'il en soit, le seul fait de la formation de ce sel dans ces conditions fournit une indication précieuse sur sa nature.

B. Si l'on traite par un excès d'azotite de potassium un osmylsel autre que l'osmylnitrite, celui-ci se forme tout d'abord, puis, sous l'influence de l'alcali toujours en excès dans l'azotite, les aiguilles brun noir se déposent :

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 + 2KOH = OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 2AzO^2K + H^2O.$$

C. Enfin le mélange d'une solution d'osmylnitrite et d'une solution d'osmiate de potassium conduit encore au même composé sans qu'aucun dégagement gazeux ne se produise. Mais la réaction s'accomplit mal; elle n'est vraiment démonstrative qu'à cause de la facilité avec laquelle on peut discerner les longues aiguilles d'osmyloxynitrite :

$$OsO^2(AzO^2)^4K^2 + OsO^4K^2 = 2OsO^3(AzO^2)^2K^2.$$

Rien de plus facile à expliquer que ces deux dernières réactions, une fois admise la constitution proposée pour le nouveau sel, tandis que l'on ne voit pas bien par quelle équation on exprimerait sa formation, à supposer qu'une autre formule, même très peu différente, $OsO^2(AzO^2)^2K^2$ par exemple, lui soit attribuée.

Propriétés. — L'osmyloxynitrite de potassium est assez peu soluble à froid, et sa dissolution dans l'eau pure s'altère à la longue en donnant les produits signalés plus haut. Pourtant l'eau mère dans laquelle il prend naissance par l'action réductrice de l'azotite de potassium sur le peroxyde d'osmium demeure parfaitement stable à la température ordinaire, probablement à cause de l'excès de nitrite; mais il n'en serait plus de même si l'on élevait la température, et, pour cette raison, dans la prépation de ce corps, il ne faut pas essayer d'accélérer la réaction par la chaleur.

Dans une solution étendue de potasse, les aiguilles brun noir d'osmyloxynitrite se dissolvent assez rapidement et sans que l'on puisse observer aucun dégagement gazeux; la liqueur prend la teinte rouge violacé caractéristique de l'osmiate de potassium OsO^4K^2; par évaporation convenable, on obtient d'ailleurs des cristaux de ce sel. Si l'on ajoute alors à l'eau mère quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses attestant la présence d'azotite de potassium. Tous ces faits s'expliquent aisément par l'équation

$$OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 2KOH = OsO^4K^2 + 2AzO^2K + H^2O.$$

Ils montrent avec évidence que les aiguilles brun noir obtenues constituent un composé dérivé, comme l'osmiate, de l'osmium hexavalent et justifient une fois de plus la formule qui lui est attribuée. Cette conclusion, il faudrait la tirer de presque toutes les réactions qui sont encore à signaler; mieux vaut l'exprimer une fois pour toutes et insister spécialement sur l'importance pratique du nouveau corps au point de vue de la préparation de nombreux sels de l'osmium.

L'osmyloxynitrite une fois obtenu, et l'on a vu que sa préparation s'effectuait sans aucun danger, sans la moindre peine, avec un rendement excellent, on peut obtenir dans les meilleures conditions l'un quelconque des osmylsels de potassium, ainsi que les chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate du même métal.

En effet, l'osmyloxalate s'obtient par la seule action d'une solution oxalique sur des cristaux d'osmyloxynitrite; on peut même éviter la production de vapeurs nitreuses en employant le bioxalate au lieu de l'acide, et l'on n'observe alors aucun dégagement gazeux (*voir* p. 66). L'osmylchlorure et l'osmylbromure se forment par l'action ménagée des hydracides correspondants, et la transformation s'effectue intégralement. Quant à l'osmylnitrite, il s'obtient rapidement en traitant le premier de ces composés par l'azotite de potassium.

En outre, une action énergique des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique conduit aux dérivés du métal quadrivalent. Cette méthode est même la plus commode et la plus avantageuse de toutes celles signalées jusqu'ici pour la préparation du plus important et du mieux défini de tous les composés de l'osmium, le chloroosmiate de potassium (*voir* p. 119).

L'osmyloxynitrite est donc l'une des formes sous lesquelles il y a tout avantage à conserver l'osmium dans les laboratoires. Il est d'ailleurs parfaitement stable à l'état sec; toutefois, vers 35°, son eau de cristallisation disparaît assez rapidement, les aiguilles se ternissent et prennent une teinte jaunâtre.

Écrasé dans un mortier, il donne l'odeur du peroxyde d'osmium et du peroxyde d'azote. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se décompose au delà de 200° sans explosion, et, si le gaz passe assez rapidement, l'osmium peut être entièrement réduit; la présence d'un excès de carbonate de sodium facilite cette réduction. Il est d'ailleurs très facile de doser le métal précieux à l'état de chloroosmiate.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(AzO^2)^2K^2,3H^2O.$$

Les analyses ont été effectuées avec des quantités de matière variant de 0^g,2 à 0^g,54.

	Calculé.		Trouvé.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moy.
Os....	191,0	41,22	41,21	»	»	»	»	»	41,21
2K...	78,3	16,90	16,89	16,84	17,24	»	»	»	16,99
2Az..	28,1	6,06	»	»	»	5,98	»	»	5,98
7O...	112,0	24,17	»	»	»	»	»	»	24,16 (di
$3H^2O$.	54,0	11,65	»	»	»	»	11,83	11,49	11,66
	463,4	100,00							100,00

On remarquera la presque identité du nombre obtenu

par différence pour l'oxygène et de celui que suppose la formule attribuée au sel.

OSMYLOXYNITRITE DE SODIUM.

Si dans la réaction fondamentale qui fournit l'osmyloxynitrite de potassium, à partir du peroxyde d'osmium, on remplace l'azotite de potassium par celui de sodium, on observe tout d'abord les mêmes phénomènes; mais la liqueur prend rapidement une couleur brun foncé très opaque. Au bout de quelques jours, elle ne présente plus l'odeur du peroxyde et l'on peut évaporer jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'il se dépose autre chose que de l'azotate de sodium. Par addition de chlorure d'ammonium elle fournit, comme on le verra plus loin, l'osmyloxynitrite d'ammonium; selon toute vraisemblance, ce composé résulte d'une double décomposition. Il y a lieu, par conséquent, d'admettre que la liqueur primitive contient un osmyloxynitrite de sodium $OsO^3(AzO^2)^2Na^2$; ce corps serait extrêmement soluble.

Un excès de potasse ou de soude versé dans la liqueur fait apparaître la couleur rouge violet caractéristique des osmiates alcalins.

OSMYLOXYNITRITE D'AMMONIUM.

Ce composé prend naissance lorsque l'on ajoute, a la solution d'osmyloxynitrite de sodium dont il vient d'être parlé, une solution concentrée de chlorure d'ammonium. La réaction semble devoir être exprimée par l'équation

$$OsO^3(AzO^2)^2Na^2 + 2(AzH^4)Cl = OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 2NaCl.$$

La liqueur passe du brun foncé au jaune clair et laisse déposer, au bout de quelque temps, une poudre cristalline jaune, fort peu soluble.

Il est nécessaire que la solution d'osmyloxynitrite de sodium ne contienne que très peu d'azotite de sodium. Sinon, en *présence d'un* excès de chlorure d'ammonium,

il se produit en même temps que l'osmyloxynitrite un peu d'azotite d'osmyldiammonium (*voir* p. 56).

On en reconnaît la présence dans le sel recueilli à ce fait que, traité par les hydracides, il n'est pas entièrement transformé en osmylsel. Au fond du vase ayant servi à la réaction il reste alors une poudre jaune inattaquable par l'acide. Ce ne peut être que le chlorure d'osmyldiammonium et sa formation est expliquée par l'existence, dans le produit primitif, d'un peu d'azotite d'osmyldiammonium.

L'osmyloxynitrite d'ammonium, traité par la potasse, fournit un dégagement d'ammoniac et se transforme en osmiate de potassium.

On a déjà vu, à propos de l'étude générale des osmyloxysels, l'intérêt tout spécial que présente l'osmyloxynitrite d'ammonium.

Par l'action ménagée des acides oxalique, chlorhydrique, bromhydrique, on obtient, à partir de ce sel, les osmyloxysels ammoniacaux correspondant aux acides employés, et telle est jusqu'ici l'unique réaction conduisant au seul osmyloxychlorure et au seul osmyloxybromure actuellement connus. Une action plus énergique des mêmes acides permettra de passer aux osmylsels et l'on formera ainsi l'osmyloxalate, l'osmylchlorure et l'osmylbromure d'ammonium.

A l'ébullition enfin, l'acide chlorhydrique concentré donnera le chloroosmiate, et bien avant cette température l'acide bromhydrique fournira du bromoosmiate. Quant à l'iodoosmiate, il est le seul produit que l'on recueille, même à la température ordinaire, sous l'influence de l'acide iodhydrique.

A l'état sec l'osmyloxynitrite d'ammonium se montre bien stable. Chauffé progressivement dans l'hydrogène, il ne perd rien de son poids jusqu'à 120°; vers 160° il se décompose avec projections et l'on perçoit l'odeur de l'ammoniaque et celle du peroxyde d'osmium. Pour cette raison, l'osmium a été dosé à l'état de chloroosmiate

d'ammonium, la transformation de l'osmyloxynitrite en ce sel pouvant d'ailleurs se faire intégralement.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2.$$

Deux analyses ont été faites avec $0^g,3972$ et $0^g,3723$ de matière.

Os calculé :	52,01 ;	trouvé :	52,23.
Az	»	15,29 ;	»	15,06.
H	»	2,20 ;	»	2,21.

La proportion centésimale de l'oxygène déterminée par différence est 30,50 comme celle prévue par le calcul.

OSMYLOXYNITRITE D'ARGENT.

Ce composé s'obtient directement à partir du peroxyde d'osmium, par l'action d'une solution d'azotite d'argent. Le procédé expérimental est exactement celui qui a été décrit à propos de l'osmyloxynitrite de potassium et l'équation qui exprime la réaction est tout à fait analogue. Mais par suite du peu de solubilité de l'azotite d'argent, la transformation est extrêmement lente : ce n'est qu'après des mois d'attente qu'on voit apparaître dans l'eau mère, toujours limpide et presque incolore, de petits cristaux noirs très brillants qui constituent l'osmyloxynitrite d'argent. Examinés au microscope, ces cristaux ont l'aspect de baguettes prismatiques jaunes par transparence et nettement biréfringentes.

Dans son eau mère aussi bien qu'à l'état sec l'osmyloxynitrite d'argent ne subit aucune altération sous l'influence de la lumière. Chauffé dans l'hydrogène, il se décompose vers 150° ; à température un peu supérieure, la réduction est tellement vive que la matière est portée à l'incandescence, on perçoit en même temps à l'extrémité du tube à analyses l'odeur du peroxyde d'osmium.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(AzO^2)^2Ag^2,H^2O.$$

Deux analyses ont été effectuées avec $0^g,1088$ et $0^g,160$.

Os calculé: 33,81 ; trouvé: 32,63.

Ag » 38,21 ; » 38,69, 38,75.

OSMYLOXYNITRITE DE BARYUM.

On obtient ce composé de la même façon que le précédent : action d'une solution concentrée d'azotite de baryum sur le peroxyde d'osmium. Au bout de quelques jours la liqueur a pris une teinte jaune brun clair; de petits cristaux brun opaque groupés en houppes tapissent les parois du flacon où sont enfermés les corps réagissants. La réaction est terminée lorsque l'eau mère ne présente plus l'odeur du peroxyde.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(AzO^2)^2Ba,4H^2O.$$

Une analyse a été effectuée avec $0^g,2479$ de matière.

Os calculé: 35,33; trouvé: 34,85.

Ba » 25,42; » 25,59.

H^2O » 13,34; » 12,42.

OSMYLOXYNITRITE DE STRONTIUM.

Ce composé se prépare comme les précédents par l'action de l'azotite correspondant sur le peroxyde d'osmium. Les particularités de la réaction sont exactement celles que l'on observe dans le cas du baryum, et les cristaux obtenus sont absolument semblables à ceux de l'osmyloxynitrite de ce métal.

L'osmyloxynitrite de strontium est tout à fait stable aussi bien en solution qu'à l'état sec. C'est jusqu'ici le seul composé complexe de l'osmium et du strontium qui soit parfaitement défini.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(AzO^2)^2Sr,3H^2O.$$

Une analyse a été effectuée avec $0^g,2218$ de matière.

Sr calculé : 18,53 ; trouvé : 18,50.

H^2O » 11,42 ; » 11,09.

Une solution d'azotite de calcium dans laquelle on met quelques cristaux de peroxyde d'osmium ne tarde pas à prendre une couleur brune assez foncée ; au bout de quelques jours elle ne présente plus l'odeur du peroxyde, mais elle ne fournit pas de cristaux semblables à ceux obtenus avec les deux autres métaux alcalino-terreux.

A l'exception du sel d'ammonium, tous les corps qui viennent d'être étudiés ont été produits directement à partir du peroxyde d'osmium ; d'autres procédés permettront peut-être la formation de nouveaux représentants de la série. Dès maintenant, cependant, par leur nombre, la facilité de leur préparation, leur stabilité au moins dans certaines conditions, les osmyloxynitrites constituent un des groupes les plus importants parmi les sels de l'osmium.

§ III. — Osmyloxyoxalates.

OSMYLOXYOXALATE DE POTASSIUM.

On a vu précédemment (*cf.* p. 65) que l'oxalate acide de potassium fournissait avec le peroxyde d'osmium l'osmyloxalate de potassium. L'oxalate neutre donne au contraire, avec ce peroxyde, une réaction semblable à celle de l'azotite de potassium.

En effet, pour obtenir l'osmyloxyoxalate de potassium, on met en présence, dans un flacon bouché à l'émeri, une solution concentrée d'oxalate neutre de ce métal et des cristaux de peroxyde d'osmium. Selon toute vraisemblance, une partie de l'oxalate réduit le peroxyde (l'eau mère contient du carbonate, car elle fait effervescence au contact d'un acide) et une autre partie s'unit à l'oxyde inférieur formé. La réaction est exprimée par l'équation

suivante :

$$OsO^4 + 2C^2O^4K^2 + H^2O = OsO^3(C^2O^4)K^2 + 2CO^3KH.$$

A la longue, il se dépose des cristaux brun noir, biréfringents, très agglomérés et mal conformés. La liqueur où ils prennent naissance a une teinte jaune très claire ; ils sont, d'ailleurs, fort peu solubles et n'ont en solution qu'une faible stabilité, car sur les parois du flacon et sur les cristaux déjà formés se dépose lentement une poudre noire, sans doute de l'acide osmique. Cette particularité explique que les nombres fournis par le dosage du métal précieux soient un peu élevés (cf. *Analyse*).

Enfin ces cristaux ne se forment qu'avec une extrême lenteur : après trois mois d'attente, une solution concentrée d'oxalate neutre de potassium, où avaient été placés plusieurs grammes de peroxyde, n'a donné que $0^{gr},4$ du nouveau composé. Déjà, à l'occasion de la préparation de l'osmyloxalate de potassium, j'ai signalé la difficulté avec laquelle s'opérait la réduction du peroxyde d'osmium par les dérivés oxaliques. Il fallait plusieurs heures d'ébullition pour que l'acide oxalique transformât en osmyloxalate une solution de peroxyde d'osmium dans la potasse. Dans le cas actuel, toute élévation de température est à éviter, vu le peu de stabilité du sel ; il n'est donc pas étonnant que la réaction exige un temps très considérable.

L'osmyloxyoxalate de potassium a été recueilli en trop petite quantité pour qu'il fût possible d'en faire une étude bien détaillée.

Sa constitution est pourtant hors de doute : d'abord, à cause de l'analogie entre sa préparation et celle de l'osmyloxynitrite ; ensuite, à cause de la réaction très nette qu'il fournit avec la potasse. L'osmyloxyoxalate se dissout, en effet, dans un excès d'alcali, et la liqueur prend la couleur rouge violet des solutions d'osmiate de potassium. Ce fait ne trouve son explication que dans l'équation suivante :

$$OsO^3(C^2O^4)K^2 + 2KOH = OsO^4K^2 + C^2O^4K^2 + H^2O.$$

Enfin, les données analytiques confirment la formule adoptée.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, l'osmyloxy-oxalate de potassium perd rapidement une partie de son eau de cristallisation vers 105°, le reste disparaît vers 125°. Mais, à cette température, le sel commence à se décomposer, et il se forme aux dépens de l'oxygène du sel déshydraté de l'eau qui peut être appelée eau de réduction.

Dans un courant de gaz carbonique, au contraire, le sel demeure parfaitement stable jusqu'à 150°. C'est donc en chauffant doucement le sel dans ce gaz que l'on pourra doser sans erreur l'eau de cristallisation.

Après calcination au rouge sombre dans l'hydrogène, le résidu correspond à la composition Os + CO^3K^2 (*voir* Tableau des analyses).

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsO^3(C^2O^4)K^2, 2H^2O.$$

Les analyses ont porté sur des quantités de matière variant de $0^{gr},19$ à $0^{gr},31$.

	Calculé.		Trouvé.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Os.....	191,0	43,28	44,54	44,28	44,03	»	»
2K.....	78,3	17,74	17,92	17,62	»	17,58	»
2C.....	24,0	5,44	»	»	»	»	5,38
7O.....	112,0	25,27	»	»	»	»	»
$2H^2O$.....	36,0	8,17	8,20	»	»	»	»
	441,3	100,00					
Os+CO^3K^2..	329,3	74,62	75,25	74,64	74,82	»	»

L'oxygène contenu dans le sel en dehors de l'eau de cristallisation et du groupe oxalique a pu être dosé directement. La matière, après déshydratation, a été calcinée dans l'hydrogène ; il s'est dégagé de l'eau qui a été retenue par de l'anhydride phosphorique et du gaz carbonique qui a été fixé par de la soude. Connaissant la composition

$Os + CO^3K^2$ du résidu de la calcination, le poids de l'eau et le poids du gaz carbonique recueillis, il est facile de déduire la quantité d'oxygène que possède le sel déshydraté en dehors du groupe oxalique. L'expérience a fourni comme proportion centésimale de cet oxygène 11,34; la formule attribuée au sel suppose 10,88.

OSMYLOXYOXALATE D'AMMONIUM.

L'oxalate de sodium, étant beaucoup moins soluble que celui de potassium, se prête encore plus mal que lui à une action sur le peroxyde d'osmium; on peut seulement constater son influence à la longue par la couleur rouge brun que prend sa solution en présence du peroxyde.

Avec l'oxalate d'ammonium j'espérais être plus heureux : la liqueur devenue rapidement jaune était plus stable, ce qui permettait d'élever légèrement la température et d'accélérer la réaction. Un sel jaune orangé s'est déposé après quelques jours, mais l'analyse (1) a démontré qu'il constituait non pas l'osmyloxyoxalate d'ammonium

$$OsO^3(C^2O^4)(AzH^4)^2,$$

mais l'oxalate d'osmyldiammonium

$$OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4,$$

dont la formation peut être expliquée par l'équation

$$OsO^4 + 2C^2O^4(AzH^4)^2 = OsO^2(AzH^3)^4C^2O^4 + 2CO^2 + 2H^2O$$

On peut toutefois obtenir l'osmyloxyoxalate d'ammonium par l'action ménagée de l'acide oxalique sur l'osmyloxynitrite d'ammonium.

Lentement à froid, plus rapidement à chaud, il se dégage des vapeurs nitreuses. Au bout de quelque temps le dégagement est terminé; il reste au fond du vase ayant

(1) Os calculé : 50,36; trouvé : 49,96.
C » 16,33; » 6,71.
Az » 14,82; » 15,20.

servi à la réaction une poudre cristalline jaune très peu soluble qui est l'osmyloxyoxalate.

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + C^2O^4H^2 = OsO^3(C^2O^4)(AzH^4)^2 + 2AzO^2H.$$

Mais on n'obtient jamais par ce procédé que de très petites quantités de sel. Il est en effet nécessaire, pour éviter l'action oxydante des produits nitreux mis en liberté, d'opérer avec un excès d'acide oxalique. Il s'ensuit qu'une partie de l'osmyloxyoxalate d'ammonium formé se transforme en osmyloxalate et, de fait, la liqueur a la couleur rouge brun des solutions de ce sel et le laisse déposer par évaporation convenable. Cette réaction permet de distinguer le sel actuellement étudié de l'oxalate d'osmyldiammonium et manifeste sa véritable constitution.

Dissous dans la potasse, l'osmyloxyoxalate d'ammonium fournit un dégagement de gaz ammoniac et la liqueur prend la teinte rouge violacé de l'osmiate de potassium.

§ IV. — Osmyloxychlorures.

OSMYLOXYCHLORURE D'AMMONIUM.

Ce composé est jusqu'ici l'unique représentant du type osmyloxychlorure. On le prépare en soumettant l'osmyloxynitrite d'ammonium à l'action ménagée d'une solution chlorhydrique :

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 2HCl = OsO^3Cl^2(AzH^4)^2 + 2AzO^2H.$$

Il y a avantage à employer un léger excès d'acide pour éviter l'action oxydante des produits nitreux mis en liberté dans la réaction. On doit alors veiller à ne point trop élever la température, sans quoi l'on obtiendrait l'osmylchlorure $OsO^2Cl^4(AzH^4)^2$ et même le chloroosmiate $OsCl^6(AzH^4)^2$. Mais on peut, sans inconvénient, favoriser par une douce chaleur le dégagement des vapeurs nitreuses. Quand celui-ci est terminé, il reste, au fond du vase ayant servi à la réaction, une poudre jaune formée de petits cristaux *biréfringents* : c'est l'osmyloxychlorure

d'ammonium. La liqueur obtenue est de couleur rouge brun foncé; elle contient un peu d'osmylchlorure.

Le nouveau sel est extrêmement peu soluble et sa solution, d'ailleurs peu stable, est jaune clair.

Il se dissout dans une lessive de potasse caustique : le liquide prend la teinte rouge violet de l'osmiate et l'on perçoit l'odeur de l'ammoniac.

Cette réaction caractérise le sel comme dérivé de l'osmium hexavalent; les transformations qu'il subit sous l'influence de l'acide chlorhydrique le distinguent d'ailleurs nettement du chlorure d'osmyldiammonium et permettent d'établir sa constitution.

Chauffé progressivement dans un courant d'hydrogène, l'osmyloxychlorure ne perd rien de son poids à 150°; après calcination au rouge sombre, en présence d'un excès de carbonate de sodium, il laisse un résidu formé de tout l'osmium contenu dans le sel.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$Os O^3 Cl^2 (Az H^4)^2.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,14$ à $0^g,23$.

Os calculé :	55,18;	trouvé :	54,08.	
Az »	8,12;	»	8,30.	
Cl »	20,49;	»	21,35,	21,70.

L'osmyloxynitrite de potassium soumis à l'action ménagée de l'acide chlorhydrique fournit immédiatement l'osmylchlorure; il ne paraît pas se former de composé analogue à l'osmyloxychlorure d'ammonium.

§ V. — Osmyloxybromures.

OSMYLOXYBROMURE D'AMMONIUM.

On peut répéter, à propos de ce composé, presque tout ce qui vient d'être dit de l'osmyloxychlorure. Il est jus-

qu'ici l'unique représentant du type osmyloxybromure. Sa préparation se fait à partir de l'osmyloxynitrite d'ammonium par l'action ménagée sur ce sel d'une solution d'acide bromhydrique :

$$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^4)^2 + 2HBr = OsO^3Br^2(AzH^4)^2 + 2AzO^2H.$$

A froid, cette action se produit à peine; il faut chauffer légèrement et l'on voit alors se produire un dégagement de vapeurs nitreuses. Quand ce dégagement est terminé, il reste au fond du vase ayant servi à l'opération une poudre jaune très peu soluble formée de cristaux biréfringents; c'est l'osmyloxybromure d'ammonium.

Malheureusement on ne peut recueillir ce sel qu'en proportion très faible. Si l'on n'emploie que la quantité d'acide bromhydrique strictement réclamée par l'équation ci-dessus, les produits nitreux exercent leur action oxydante sur le sel formé et l'osmium passe à l'état de peroxyde. D'un autre côté, un excès d'acide transforme rapidement l'osmyloxybromure en osmylbromure, puis en bromoosmiate. Ce dernier sel, peu soluble, est même celui que l'on obtient ordinairement quand on fait évaporer la liqueur résiduelle provenant de l'opération.

Du moins cette dernière réaction a l'avantage de bien marquer la constitution de la poudre jaune qui a été recueillie et la distingue nettement d'un bromure d'osmyldiammonium avec lequel seul on pourrait la confondre; elle supplée ainsi à l'insuffisance des analyses.

Une autre réaction intéressante est celle que donne le sel avec la potasse : on observe, comme pour les autres osmylsels ammoniacaux, un dégagement d'ammoniac et la formation d'osmiate de potassium.

Chauffé progressivement dans l'hydrogène jusqu'à 150°, le sel n'a rien perdu de son poids. Calciné au rouge sombre en présence de carbonate de sodium, il ne donne lieu à aucun départ de peroxyde d'osmium.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier

à filtres correspond à la formule

$$OsO^3Br^2(AzH^4)^2.$$

Une analyse a été effectuée avec $0^g,1292$ de matière.

Os calculé : 43,90; trouvé : 44,81.

Br » : 36,76; » : 39,30.

Les nombres trouvés sont assez éloignés de ceux prévus par le calcul; on remarquera du moins qu'ils sont encore plus éloignés de ceux exigés par la formule

$$OsO^2(AzH^3)^4Br^2$$

du bromure d'osmyldiammonium. Ce sel possède, en effet, un poids moléculaire (453,0) supérieur à celui de l'osmyloxybromure (435,1).

L'osmyloxynitrite de potassium, soumis à l'action ménagée de l'acide bromhydrique, fournit directement l'osmylbromure sans qu'il paraisse se former de produit intermédiaire analogue à l'osmyloxybromure d'ammonium.

CHAPITRE IV.

SELS DÉRIVÉS DE L'OSMIUM QUADRIVALENT ET DE L'OSMIUM TRIVALENT.

L'action des hydracides sur les osmylsels et les osmyloxysels a été maintes fois signalée au cours des deux chapitres précédents. On a vu, par exemple, qu'en solution chaude et concentrée ils transforment assez rapidement ces composés en dérivés de l'osmium tétravalent. MM. Rosenheim et Sasserath (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. XXI, août 1899, p. 135) ont indiqué pour la première fois ce fait à propos de leur osmylsulfite, et ils ont montré en même temps tout le profit qu'on en pouvait tirer pour la préparation des chloroosmiates et pour la formation de composés jusqu'alors inconnus, les bromoosmiates. Pourtant, même à ce point de vue, il ne sera pas sans intérêt de

reprendre l'étude de cette réaction. Elle a d'ailleurs permis de former divers sels nouveaux appartenant aux séries qui viennent d'être mentionnées ; elle conduit aussi à une série tout à fait nouvelle, celle des iodoosmiates.

Il est une autre réaction que seule l'étude des combinaisons du ruthénium pouvait faire prévoir. L'action de l'acide chlorhydrique sur les nitrites complexes dont il a été question jusqu'ici a, en effet, révélé l'existence d'un chloroosmiate nitrosé de potassium absolument analogue au chlororuthénate nitrosé de A. Joly, isomorphe de ce dernier sel et possédant des propriétés toutes semblables. De plus, les recherches entreprises en vue de trouver une bonne préparation de ce composé ont amené à découvrir un osmionitrite dérivé de l'osmium trivalent, correspondant lui aussi à un sel complexe du ruthénium, et qui peut également conduire à d'intéressants résultats.

Ce rapide exposé suffit à justifier la division adoptée pour ce chapitre.

§ I. — Chloroosmiates, bromoosmiates, iodoosmiates.

1. Les chloroosmiates ont toujours été placés au premier rang des sels de l'osmium. L'isomorphisme les rapproche des sels les plus importants du platine, du palladium et de l'iridium ; ils sont de plus parfaitement définis, et c'est à partir des chloroosmiates de potassium et d'ammonium que M. Seubert a effectué ses déterminations du poids atomique de l'osmium.

Berzélius, qui a le premier obtenu le chloroosmiate de potassium, préparait ce composé en chauffant au rouge sombre, dans un courant de chlore, un mélange convenable d'osmium finement divisé et de chlorure de potassium en poudre.

M. Seubert a montré qu'il était préférable d'opérer avec du chlorure de sodium, quitte à passer ensuite par double décomposition du chloroosmiate de sodium à celui de potassium, qui est beaucoup moins soluble (poids théo-

rique de chloroosmiate correspondant à $10^g,5$ d'osmium : $26^g,5$; poids obtenu : 21^g).

Plus tard, MM. Moraht et Wischin (*Zeit. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 167) ont retrouvé le chloroosmiate de potassium en traitant, par le chlorure de ce métal, une solution alcoolique du composé $Os^2Cl^7, 7H^2O$ que leur avait fourni l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide osmique.

Enfin, dans le mémoire où ils décrivent l'osmylsulfite de sodium $OsO^2(SO^3Na)^4Na^2, 5H^2O$, MM. Rosenheim et Sasserath ont annoncé que l'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme intégralement ce composé en un mélange de chloroosmiate et de chlorure de sodium. De ce mélange tout le sel d'osmium peut être extrait par des lavages à l'alcool ; comme d'ailleurs l'osmylsulfite s'obtient quantitativement à partir du peroxyde d'osmium, ces savants ont eu vraiment toutes raisons de dire qu'ils avaient trouvé, pour la préparation du chloroosmiate de sodium et, par suite, du sel correspondant de potassium, une méthode plus avantageuse que toutes celles précédemment connues.

On arrive plus facilement encore au chloroosmiate de potassium, et le rendement est tout aussi bon, peut-être meilleur, si l'on emploie non l'osmylsulfite de sodium, mais l'osmyloxynitrite de potassium. Ce sel est, en effet, l'un des composés de l'osmium qui se préparent le plus aisément ; sa faible solubilité permet de l'obtenir à partir du peroxyde d'osmium en d'excellentes conditions, et le chloroosmiate est l'unique produit solide auquel il donne naissance sous l'action énergique de l'acide chlorhydrique. En outre, la transformation s'opère si parfaitement qu'elle peut servir à doser la quantité de métal précieux que contient l'osmyloxynitrite.

Une préparation rationnelle du chloroosmiate de potassium devra donc s'effectuer de la manière suivante : le peroxyde d'osmium, produit immédiat de la purification

de l'osmium commercial, est enfermé dans un flacon bouché à l'émeri avec une solution assez concentrée d'azotite de potassium. Lorsque la liqueur ne présente plus l'odeur de peroxyde, on retire l'osmyloxynitrite formé et on le dessèche sur du papier à filtres. Ce sel est enfin traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et l'on prolonge quelque temps l'ébullition afin d'éliminer les produits nitreux mis en liberté dans la réaction. Le chloroosmiate qui se dépose par refroidissement, à la suite d'évaporations successives, est parfaitement pur; son poids correspond presque exactement à celui du peroxyde d'osmium employé.

II. MM. Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 171, 174) ont vainement appliqué à la recherche des bromoosmiates et iodoosmiates le procédé autrefois employé pour préparer les chloroosmiates. Le brome et l'iode sont sans action sur l'osmium même divisé, aussi bien à chaud qu'à la température ordinaire, et l'addition d'un bromure ou d'un iodure alcalin ne le rend pas plus attaquable. Leurs essais par voie indirecte n'ont pas eu plus de succès : ni le composé $Os^2Br^9, 6H^2O$, ni l'iodure osmique OsI^4 obtenus par l'action des acides bromhydrique et iodhydrique sur l'acide osmique n'ont donné de sels doubles en présence de bromure et d'iodure de potassium.

Au contraire, MM. Rosenheim et Sasserath ont préparé, par l'action de l'acide bromhydrique concentré sur leur osmylsulfite de sodium, le bromoosmiate $OsBr^6Na^2$, et ils ont formé, à partir de ce composé, les sels correspondants de potassium, d'ammonium et d'argent. Toutefois, l'acide iodhydrique ne leur a fourni, dans les mêmes conditions, aucun résultat analogue; ils ont seulement obtenu, par l'action de l'hydracide gazeux sur le même osmylsulfite, l'iodure OsI^4.

Pour les raisons signalées plus haut, il y a tout avantage à préparer le bromoosmiate de potassium à partir de l'osmyloxynitrite. La transformation de ce sel s'opère encore

plus rapidement avec l'acide bromhydrique qu'avec l'acide chlorhydrique.

Enfin le même nitrite complexe peut servir à la préparation de ce composé vainement recherché jusqu'ici, l'iodoosmiate de potassium, OsI^6K^2.

Ainsi se complète heureusement l'ensemble des osmisels halogénés, tout à fait analogue désormais à celui des platisels, palladisels, iridisels correspondants. Les principaux représentants de cet ensemble : chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate de potassium, ont pour formules

$$OsCl^6K^2, \quad OsBr^6K^2, \quad OsI^6K^2,$$

et tous ces composés dont la parenté est si évidente peuvent être obtenus très facilement par un procédé unique. Ce résultat n'est pas le moins intéressant quand on songe au peu de symétrie que présentaient jusqu'en ces derniers temps les différentes combinaisons de l'osmium.

Ayant réussi à former quelques osmylsels et osmyloxysels alcalino-terreux, j'espérais que l'acide chlorhydrique concentré les transformerait en des sels nouveaux, les chloroosmiates correspondants. L'action de cet acide a produit un tout autre effet : le chlorure du métal alcalino-terreux s'est précipité, et l'on a obtenu après dégagement de chlore une liqueur brun verdâtre contenant sans doute le chlorure $OsCl^4$, car elle a fourni par addition de chlorure de potassium le chloroosmiate $OsCl^6K^2$. Mais avec les osmyloxalates d'amines j'ai été plus heureux, et, avant d'aborder l'étude des iodoosmiates, je donnerai la description de quelques sels d'amines dérivés de l'osmium quadrivalent.

CHLOROOSMIATES DE MÉTHYLAMMONIUM ET D'ÉTHYLAMMONIUM.

Le *chloroosmiate de méthylammonium* s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'osmyloxalate correspondant. Il est nécessaire d'opérer avec de l'acide concentré et de porter quelque temps à l'ébullition pour

assurer la transformation complète et éviter le dépôt d'un composé intermédiaire, sans doute l'osmylchlorure de méthylammonium. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} &Os O^2 (C^2 O^4)^2 (CH^3 - Az H^3)^2 + 8 H Cl \\ &= Os Cl^6 (CH^3 - Az H^3)^2 + 2 C^2 O^4 H^2 + 2 Cl + 2 H^2 O. \end{aligned}$$

La solubilité du chloroosmiate de méthylammonium est comparable à celle de l'acide oxalique, mais cet acide cristallise ordinairement en aiguilles de belles dimensions, ce qui permet de le séparer sans difficulté.

Une petite quantité de chloroosmiate de potassium se forme toujours dans l'opération; cela tient à l'impureté de l'osmyloxalate qui sert de point de départ (*voir* p. 84). Il est facile toutefois d'obtenir un produit bien pur grâce à la différence des propriétés physiques des deux chloroosmiates : celui de potassium est très peu soluble, il forme des octaèdres réguliers rouge-sang fort opaques et assez petits; celui de méthylammonium, au contraire, se présente en tables hexagonales (¹) d'un rouge plus clair.

Chauffé dans un courant d'hydrogène jusqu'à 150°, ce sel ne perd rien de son poids; il se décompose au delà de 200° avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate de méthylamine.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$Os Cl^6 (CH^3 - Az H^3)^2.$$

Une analyse a été faite avec 0^g,1692 de matière. Os calculé : 40,82; trouvé : 41,07.

(¹) Cristaux rhomboédriques formés des faces a^1 (0001), p (10$\bar{1}$1), e^1 ($\bar{3}$021), aplatis suivant a^1. Clivage parfait suivant a^1. Uniaxe *négatif*. Rhomboèdre de 81° 28′; $\frac{c}{a} = 1,5649$.

Le *chloroosmiate d'éthylammonium* (1) peut être obtenu bien pur à partir de l'osmyloxalate correspondant, de la même façon que le sel précédent; il a d'ailleurs mêmes propriétés; toutefois sa solubilité est un peu plus grande.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$OsCl^6(C^2H^5-AzH^3)^2.$$

Une analyse a été faite avec $0^g,0894$ de matière. Os calculé : 38,52; trouvé : 38,93.

BROMOOSMIATES DE MÉTHYLAMMONIUM ET D'ÉTHYLAMMONIUM.

Ces composés

$$OsBr^6(CH^3-AzH^3)^2, \quad OsBr^6(C^2H^5-AzH^3)^2,$$

s'obtiennent par l'action énergique de l'acide bromhydrique sur les osmyloxalates correspondants. On peut facilement les séparer de l'acide oxalique mis en liberté dans la réaction, mais leur aspect extérieur est trop semblable à celui du bromoosmiate de potassium pour qu'on puisse les obtenir bien purs. Ils demeurent toujours mélangés à une petite quantité de ce sel provenant de l'impureté des osmyloxalates employés.

IODOOSMIATE DE POTASSIUM.

On prépare facilement ce composé en traitant par une solution iodhydrique moyennement concentrée l'osmyloxynitrite de potassium

$$OsO^3(AzO^2)^2K^2 + 8HI = OsI^6K^2 + 2I + 2AzO^2H + 3H^2O.$$

(1) Cristaux rhomboédriques formés des faces a^1 (0001), e^2 ($10\bar{1}0$), p ($10\bar{1}1$) (petite et rare). Clivage parfait suivant a^1. Uniaxe *négatif*.

Rhomboèdre de $90°54'$; $\frac{c}{a} = 1,1964$.

Ces cristaux ne sont pas réellement isomorphes de ceux du chloroosmiate de méthylammonium, bien qu'ils leur ressemblent par l'aspect, le clivage, le signe optique.

La réaction est très vive, même si les cristaux de l'osmyloxysel sont placés sous une couche d'eau froide : des vapeurs nitreuses se dégagent, il se forme un abondant précipité d'iode, un peu d'acide osmique se produit également. Pour toutes ces raisons, il y a avantage à ne verser l'hydracide que lentement. On porte ensuite à la température de 70° environ : l'iode est éliminé à l'état de vapeur et presque tout l'acide osmique entre en dissolution. La liqueur très opaque possède alors une couleur brun violet. On filtre, pour plus de précautions ; par refroidissement, l'iodoosmiate se dépose. Une nouvelle quantité de sel peut encore être obtenue par évaporation à une douce chaleur ou lente concentration de l'eau mère en présence de corps desséchants.

Le même composé peut aussi se préparer à partir de l'osmyloxalate, mais l'acide oxalique mis en liberté, cristallisant en même temps que lui, ne permet pas de l'obtenir en d'aussi bonnes conditions.

L'iodoosmiate de potassium se présente en octaèdres réguliers noir violet tout à fait opaques. Il est assez peu soluble dans l'eau, plus soluble cependant que le bromoosmiate et le chloroosmiate. Sa solution est violet opaque, elle se décompose assez rapidement à froid en donnant une poudre noire analogue à celle observée dans la décomposition des solutions aqueuses de chloroosmiate. Un peu d'acide iodhydrique lui donne de la stabilité, pas assez toutefois pour qu'elle se maintienne sans altération à température élevée.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, l'iodoosmiate peut être porté à 200° sans rien perdre de son poids ; il ne paraît se décomposer qu'au delà de 300° et l'on observe alors d'abondantes fumées iodhydriques.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur une assiette en terre poreuse correspond à la formule

$$Os I^6 K^2.$$

Deux analyses ont été effectuées avec $0^g,2643$ et $0^g,2746$

de matière.

	Calculé.		Trouvé.	
Os.....	191,0	18,54	18,46	»
2K.....	78,3	7,60	»	7,46
6I.....	761,1	73,86	74,53	»
	1030,4	100,00		

IODOOSMIATE D'AMMONIUM.

Ce composé s'obtient, à partir de l'osmyloxynitrite correspondant, de la même manière que l'iodoosmiate de potassium. On a vu, au chapitre des osmyloxysels, que l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique, très vive sur l'osmyloxynitrite de potassium, l'était beaucoup moins sur celui d'ammonium, et l'on pourrait croire qu'il en est de même dans le cas de l'acide iodhydrique. Telle n'est pas la réalité; on retrouve ici tous les phénomènes signalés à propos du sel précédent; en particulier, il n'est pas possible d'observer la production d'aucun composé intermédiaire.

L'osmyloxalate d'ammonium peut également servir à la préparation de l'iodoosmiate, et même on peut recueillir une certaine quantité de ce corps avant le dépôt de l'acide oxalique; il est donc moins soluble que le sel correspondant de potassium.

L'iodoosmiate d'ammonium se présente en octaèdres bleu noir; ses propriétés sont celles du dérivé potassique.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur une assiette poreuse correspond à la formule

$$Os\,I^{6}(AzH^{4})^{2}.$$

Il a été fait une analyse avec $0^{g},2589$ de matière. Os calculé : 19,33; trouvé : 19,39.

L'action de l'acide iodhydrique sur l'osmyloxalate de sodium n'a fourni aucun produit nettement cristallisé.

§ II. — Composés nitrosés.

Parmi les six métaux de la famille du platine, le ruthé-

nium et l'osmium forment un groupe spécial; on place généralement au nombre des raisons qui conduisent à rapprocher ces deux éléments le fait que tous deux possèdent des combinaisons nitrosées, c'est-à-dire contenant un groupe AzO.

L'existence de tels composés pour le ruthénium a été mise hors de doute par A. Joly (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 994). La formule donnée par lui au plus important de ces corps, le chlororuthénate nitrosé de potassium, est $Ru(AzO)Cl^5K^2$.

C'est également à A. Joly qu'est due l'hypothèse de composés nitrosés dans le cas de l'osmium; beaucoup moins nombreux que les dérivés analogues du ruthénium, ils ne constituaient jusqu'ici qu'une seule famille de sels, les osmiamates.

Par l'action de l'ammoniaque sur une solution potassique de peroxyde d'osmium, Fritzsche et Struve (*Bull. Acad. Saint-Pétersb.*, t. VI, p. 81) avaient obtenu, en 1847, un composé d'osmium, de potassium, d'azote et d'oxygène, l'osmiamate de potassium, auquel ils attribuaient, avec le nom impropre d'*osmanosmate*, la formule inexacte $Os^2O^5Az^2K^2$.

Gerhardt (*J. de Pharm.*, 3e série, t. XII, p. 304) fit remarquer le premier qu'une telle formule était incompatible avec ce fait, constaté par Fritzsche et Struve, qu'aucun dégagement gazeux ne se produit dans la réaction. Plus tard, A. Joly (*loc. cit.*, t. CXII, p. 1442), étudiant à nouveau les conditions de préparation de l'osmiamate et les produits de sa décomposition sous l'influence de la chaleur, confirma les prévisions de Gerhardt et proposa la formule $OsAzO^3K$.

Cette formule concordait parfaitement avec les données certaines de l'analyse du composé azoté; elle permettait d'exprimer, de la manière suivante, la réaction qui lui donne naissance :

$$OsO^4 + KOH + AzH^3 = OsAzO^3K + 2H^2O.$$

En outre, ce savant observa que l'acide osmiamique pouvait être considéré comme le premier anhydride $OsO(AzO)OH$ d'un composé inconnu $Os(AzO)(OH)^3$ qui correspondrait à l'hydrate de ruthénium nitrosé $Ru(AzO)(OH)^3$; les osmiamates seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium.

Les récentes recherches de M. Brizard (*Thèse*, Paris, 1900, p. 54 et suiv.) ont donné pleinement raison à A. Joly en ce qui concerne la formule brute de l'osmiamate de potassium. Elles paraissent également s'accorder avec la supposition que ce sel serait un composé nitrosé. En effet, en réduisant une solution d'osmiamate de potassium par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, M. Brizard a obtenu un produit nettement défini, le chloro-osmiate amidé de potassium $Os(AzH^2)Cl^5K^2$, et, dans ce composé, le groupe AzH^2 semble bien provenir d'un groupe AzO préexistant dans l'osmiamate.

Toutefois, dans une communication adressée, le 29 juillet 1901, à la *Société Chimique allemande* (n° 12, p. 2698), MM. Werner et Dinklage ont contesté l'hypothèse de A. Joly. A l'appui de leur dire, ils apportent une réaction nouvelle : l'acide chlorhydrique, en solution concentrée et refroidie, fournit, avec l'osmiamate, un abondant dégagement de chlore et un sel bien cristallisé, de formule $OsAzCl^5K^2$, ainsi qu'il résulte des analyses. C'est le nitrilopentachloroosmiate de potassium (1). MM. Werner

(1) Afin d'établir une distinction bien nette entre le chloroosmiate nitrosé de potassium dont il va être question et le nitrilopentachloro-osmiate, j'ai préparé ce dernier corps par le procédé de MM. Werner et Dinklage. M. H. Dufet a eu l'obligeance de mesurer les cristaux obtenus; on trouvera le détail de son travail dans le *Bulletin de la Société Minéralogique*, année 1902; voici seulement quelques indications sommaires :

Cristaux orthorhombiques formés des faces $g^1(010)$, $m(110)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, dominantes, $a^1(101)$ (manquant parfois), et $p(001)$ (rare et très petite).

Paramètres..... $a : b : c = 0{,}68685 : 1 : 0{,}55670$.

Dichroïques dans g^1; les vibrations perpendiculaires à $p(001)$ donnent

et Dinklage regardent comme improbable que l'azote de ce composé soit dû à la destruction d'un groupe AzO de l'osmiamate. Pareil fait, assurément, concorderait mal avec ce que l'on sait de la stabilité des composés nitrosés. En conséquence, ils attribuent à l'osmiamate une constitution nouvelle, celle d'un nitrile $OsO^3.AzK$, correspondant au peroxyde OsO^4 et dérivant comme lui de l'osmium octovalent.

S'il en était ainsi, il y aurait lieu de renoncer au rapprochement que A. Joly avait cru pouvoir établir entre le ruthénium et l'osmium, à raison des combinaisons nitrosées que présentent l'un et l'autre de ces métaux.

Mon intention n'est pas de prendre position dans le débat; je ferai seulement observer que la discussion soulevée donne une importance toute spéciale à l'existence de nouveaux composés de l'osmium contenant indubitablement un groupe AzO. Or on verra, par ce qui suit, que ce métal fournit un ensemble de trois sels :

le chloroosmiate nitrosé de potassium...	$Os(AzO)Cl^5K^2$,
le bromoosmiate nitrosé de potassium...	$Os(AzO)Br^5K^2$,
l'iodoosmiate nitrosé de potassium.....	$Os(AzO)I^5K^2$,

tout à fait analogues aux principaux composés nitrosés du ruthénium.

CHLOROOSMIATE NITROSÉ DE POTASSIUM.

Préparation. — I. Ce composé a tout d'abord été obtenu en traitant par l'acide chlorhydrique une liqueur ayant servi à la préparation de l'osmylnitrite de potassium et contenant en solution ce sel, l'osmyloxynitrite et

une couleur rouge rubis assez claire, les vibrations parallèles à p une couleur rouge brun.

Il suffit de comparer ces résultats à ceux indiqués plus loin relativement au chloroosmiate nitrosé de potassium pour constater, indépendamment des analyses, la non-identité du sel de MM. Werner et Dinklage et du nouveau sel nitrosé.

l'azotite de potassium, ainsi qu'une faible quantité de peroxyde d'osmium. Cette liqueur résultait de l'action d'un courant de bioxyde d'azote sur une solution concentrée d'azotite de potassium et de peroxyde d'osmium (*voir* p. 54). Elle a été additionnée d'un excès de l'hydracide et maintenue quelque temps à l'ébullition dans un appareil distillatoire jusqu'à ce que tout le peroxyde ait été éliminé. Par refroidissement, du chloroosmiate s'est déposé tout d'abord, puis, après une lente évaporation en présence de chaux vive, des cristaux prismatiques rouge foncé différant de tous les composés connus de l'osmium, enfin de l'osmylchlorure, du chlorure et de l'azotate de potassium.

II. Les nouveaux cristaux, nettement reliés par la réaction précédente aux dérivés de l'osmium hexavalent, ont été reproduits ensuite beaucoup plus rapidement et dans des conditions beaucoup moins complexes. De tous les procédés signalés par A. Joly pour la préparation du chlororuthénate nitrosé de potassium, le plus avantageux consiste à traiter par l'acide chlorhydrique concentré le ruthénonitrite neutre du même métal. Or, il existe pour l'osmium (*voir* p. 134) un osmionitrite $Os(AzO^2)^5K^2$ correspondant exactement à ce ruthénonitrite et, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ce composé se transforme presque intégralement en chloroosmiate nitrosé :

$$2Os(AzO^2)^5K^2 + 10HCl = 2Os(AzO)Cl^5K^2 + 3AzO + 5AzO^2 + 5H^2O.$$

Le sel nitrosé n'est pas le seul composé qui puisse être obtenu par l'action de l'hydracide sur l'osmionitrite; il n'est que le dernier terme d'une série de transformations qui feront l'objet d'une étude ultérieure. Ce fait oblige à prolonger quelque temps l'ébullition, même après que la liqueur a pris une couleur rouge-groseille tout à fait analogue à celle des solutions de chlororuthénate nitrosé de potassium. Après concentration suffisante sous l'influence

de la chaleur et lent refroidissement, le sel se dépose en cristaux opaques dont les dimensions atteignent facilement quelques millimètres (¹). *Ces cristaux sont isomorphes du chlororuthénate nitrosé de A. Joly.*

Propriétés. — Le chloroosmiate nitrosé présente une stabilité remarquable pour un composé de l'osmium. Tandis que la plupart des sels de ce métal se décomposent rapidement au contact de l'eau et donnent avec l'acide azotique d'abondantes vapeurs de peroxyde, il se maintient au contraire très bien en solution aqueuse et l'acide azotique ne l'oxyde que dificilement, même à chaud.

L'ammoniaque paraît n'agir sur lui que très lentement. Le sel s'y dissout d'abord sans altération, mais, après ébullition prolongée, la solution passe du rouge-groseille au rouge brun; par évaporation convenable, il se dépose alors des cristaux rouges opaques dont l'aspect extérieur diffère de celui du sel primitif, et des cristaux blancs, chlorure de potassium ou d'ammonium, attestant une transformation réelle.

Ces diverses propriétés rappellent, d'une manière générale, celles du chlororuthénate nitrosé; d'ailleurs, tous les phénomènes observés par A. Joly dans l'analyse de ce dernier sel se retrouvent à l'occasion du chloroosmiate nitrosé. Réduit dans l'hydrogène, il laisse un résidu fixe, mélange de métal précieux et de chlorure de potassium. Pendant cette réduction s'opère un départ d'eau; on observe également des fumées chlorhydriques et un notable sublimé de chlorure d'ammonium. Si la calcination se fait en présence de carbonate de sodium, la totalité du chlore sert à former des chlorures alcalins et l'on perçoit, à l'extrémité du tube à analyse, l'odeur de l'ammoniaque.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier

(¹) Cristaux orthorhombiques formés des faces a^1(101), e^1(011), p(001), h^1(100). Allongés suivant l'arête pe^1; clivage net suivant h^1.

Paramètres..... $a : b : c = 0{,}9640 : 1 : 1{,}5123$.

à filtres peut être portée à 200° sans subir aucune perte de poids. Elle correspond à la formule

$$Os(AzO)Cl^5K^3.$$

Les analyses ont porté sur des quantités de matière variant de 0^g,2 à 0^g,6.

	Calculé.		Trouvé.				
			I.	II.	III.	Moy.	
Os....	191,0	40,08	40,08	40,02	»	40,05	
2K....	78,3	16,43	16,49	»	»	16,49	
Az....	14,0	2,94	»	»	2,68	2,68	
O.....	16,0	3,36	»	»	»	3,43	(diff.)
5Cl....	177,3	37,19	»	37,35	»	37,35	
	476,6	100,00				100,00	

BROMOOSMIATE NITROSÉ DE POTASSIUM.

Ce composé s'obtient par l'action énergique de l'acide bromhydrique sur l'osmionitrite de potassium. Les conditions de sa préparation sont exactement celles qui ont été indiquées à propos du sel précédent.

La liqueur qui contient le nouveau composé est rouge carmin brun; par évaporation convenable, elle laisse déposer des cristaux prismatiques rouge brun très opaques (1).

Le bromoosmiate nitrosé présente la même stabilité que le chloroosmiate correspondant, et sa réduction dans l'hydrogène donne lieu à l'observation de phénomènes tout semblables à ceux signalés plus haut.

Analyse. — La matière, desséchée à froid sur du papier à filtrer, correspond à la formule.

$$Os(AzO)Br^5K^2.$$

Les analyses, au nombre de deux, ont porté sur 0^g,179 et 0^g,307 de matière.

Os calculé : 27,32; trouvé : 27,54, 27,75.
K » : 11,20; » : 11,49.
Br » : 57,19; » : 57,53.

(1) Cristaux orthorhombiques formés des faces $a^1(101)$, $m(110)$, dominantes, $e^1(001)$, $p(001)$, $h^1(100)$ très petite. *Isomorphes du sel chloré correspondant.* Clivage médiocre suivant h^1.

Paramètres..... $a:b:c = 0,96968:1:1,50417$.

IODOOSMIATE NITROSÉ DE POTASSIUM.

Ce composé s'obtient par un procédé tout à fait analogue à celui qui a fourni les deux sels précédents. On traite à l'ébullition l'osmionitrite $Os(AzO^2)^5K^2$ par une solution concentrée d'acide iodhydrique.

L'ébullition doit être prolongée quelque temps, ainsi qu'il a été dit lors de la préparation du chloroosmiate. Cette opération ne peut se faire sans qu'une certaine quantité d'acide iodhydrique soit décomposée, et les cristaux qui se déposent sont alors souillés par l'iode mis en liberté. Une recristallisation permet d'obtenir le nouveau sel en parfait état de pureté.

L'iodoosmiate nitrosé de potassium se présente en cristaux prismatiques brun noir très opaques *isomorphes des sels chloré et bromé correspondants*, mais dont les faces ne sont pas assez planes pour permettre la détermination des paramètres.

La dissolution est brun rouge; elle est parfaitement stable, comme celles des chloroosmiate et bromoosmiate nitrosés. L'iodoosmiate possède d'ailleurs des propriétés tout à fait analogues à celles de ces deux composés.

Analyse. — La matière desséchée à froid sur du papier à filtres correspond à la formule

$$Os(AzO)I^5K^2.$$

Les analyses, au nombre de trois, ont porté sur des quantités de matière variant de $0^g,16$ à $0^g,31$.

Os calculé :	20,46;	trouvé :	20,95,		20,61.
K »	: 8,39;	»	: 8,40.		
I »	: 67,94;	»	: 69,09.		

Si l'on juge des résultats auxquels peut conduire l'étude des sels qui viennent d'être décrits par le nombre et l'importance des composés du ruthénium reliés aux sels découverts par A. Joly, il paraît bien que ces combinaisons nitrosées peuvent servir de point de départ à toute une

série de travaux. Ainsi l'on obtiendra certainement des produits analogues avec d'autres métaux que le potassium. L'action de l'ammoniaque sur le chloroosmiate nitrosé, même dans les conditions restreintes où elle a été observée, suffit également à révéler un vaste champ d'expériences.

Mais il sera par-dessus tout intéressant de rechercher les relations que présentent entre eux le chloroosmiate amidé de M. Brizard, le nitrilopentachloroosmiate de MM. Werner et Dinklage, et enfin le chloroosmiate nitrosé dont il a été question plus haut. L'existence simultanée de ces trois chlorures complexes est peut-être le fait le plus curieux que l'on rencontre dans toute l'étude de l'osmium.

§ III. — Dérivés de l'osmium trivalent.

OSMIONITRITE DE POTASSIUM.

Préparation. — D'après une observation de M. Wolcott Gibbs (*Amer. Journ. of Sc.*, 2e série, t. XXIV, 1862, p. 344), l'azotite de potassium serait sans action sur le chloroosmiate de potassium, même à l'ébullition. De fait, l'azotite agit lentement sur ce sel, mais son action n'en est pas moins très réelle.

Que l'on enferme, par exemple, dans un flacon bouché à l'émeri du chloroosmiate et un excès d'azotite en solution concentrée, si la température est maintenue aux environs de 80°, on voit bientôt la teinte jaune vert des solutions de chloroosmiate faire place à une coloration jaune brun; des bulles gazeuses entourent chacun des cristaux du sel d'osmium, et de temps à autre il faut ouvrir le flacon pour faciliter leur dégagement. Peu à peu, d'ailleurs, les cristaux se dissolvent; au bout de quelques jours, ils ont entièrement disparu. La liqueur abandonne alors par refroidissement de petits prismes jaune d'ambre en parfait état de pureté.

Soumis à l'analyse, ces cristaux ne fournissent aucune trace de chlore; la totalité de cet élément a donc servi à

former du chlorure de potassium. L'azote s'y trouve dans la proportion de 5^{at} pour 1^{at} d'osmium et 2^{at} de potassium. Traités par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ils se transforment en chloroosmiate nitrosé de potassium avec abondant dégagement de vapeurs nitreuses.

Ces diverses propriétés conduisent à rapprocher le nouveau sel d'un composé du ruthénium obtenu d'une manière analogue (action d'un excès d'azotite de potassium sur une solution chlorhydrique de sesquichlorure de ruthénium) par MM. Joly et Leidié (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 468), le ruthénonitrite neutre de potassium $Ru(AzO^2)^5K^2$, et à lui donner la formule

$$Os(AzO^2)^5K^2,$$

avec le nom d'*osmionitrite de potassium*.

La réaction qui donne naissance au nouveau sel peut dès lors être représentée par l'équation suivante :

$$OsCl^6K^2 + 6AzO^2K = Os(AzO^2)^5K^2 + 6KCl + AzO^2.$$

Cette équation explique en même temps le dégagement gazeux observé durant la transformation, puisqu'elle suppose la mise en liberté de peroxyde d'azote. Ce gaz n'est pourtant pas celui dont on observe la production lorsqu'on suit le mode opératoire indiqué plus haut. En effet, l'atmosphère du flacon demeure incolore tant qu'on ne l'ouvre pas à l'air ; il y a lieu d'admettre, par conséquent, que le peroxyde d'azote est réduit à l'état de bioxyde par l'azotite de potassium qui se trouve en excès dans la liqueur.

Si l'on opère en vase ouvert, le peroxyde d'azote peut exercer plus facilement son action oxydante : une partie de l'osmium disparaît à l'état de peroxyde OsO^4 et l'on recueille une assez grande quantité d'osmyloxynitrite de potassium $OsO^3(AzO^2)^2K^2$, $3H^2O$. La formation de ce composé paraît établir une relation entre l'osmionitrite et

les dérivés de l'osmium hexavalent. Il est remarquable, d'ailleurs, que cet osmyloxysel se forme toujours, quoique en très petite proportion, lors même que la réaction se fait à l'abri de l'air. Ce fait explique la teinte brune que prend l'eau mère contenant l'osmionitrite.

Propriétés. — Les solutions d'osmionitrite dans l'eau pure possèdent une couleur jaune-serin. Elles peuvent être fortement concentrées, car le sel est très soluble; par lente évaporation, elles abandonnent des cristaux de belles dimensions légèrement déliquescents.

D'après M. Dufet, ces cristaux sont tricliniques; malheureusement, ils ne présentent que quelques faces nettes insuffisantes pour une détermination complète; les autres sont tout à fait arrondies. On peut toutefois affirmer que le nouveau sel n'est pas isomorphe du ruthénonitrite de A. Joly, lequel est clinorhombique.

L'osmionitrite possède au contact de l'eau une stabilité remarquable; sa dissolution, tout à fait inaltérable à la température ordinaire, n'émet que légèrement l'odeur du peroxyde d'osmium quand on la soumet à l'ébullition.

Additionnée de potasse, elle ne paraît subir à froid aucune transformation; traitée par les acides azotique et sulfurique, elle ne fournit qu'à une température assez élevée un dégagement de vapeurs nitreuses.

L'action de l'acide chlorhydrique est très complexe : le chloroosmiate nitrosé de potassium en est le dernier terme, mais elle paraît conduire aussi à plusieurs composés intermédiaires. Il en est de même pour les acides bromhydrique et iodhydrique; ce n'est qu'après une action énergique de ces acides qu'on obtient les bromoosmiate et iodoosmiate nitrosés de potassium.

L'acide oxalique se comporte d'une manière analogue : il provoque sous l'influence de la chaleur un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et semble amener la formation de divers produits intéressants.

On ne connaissait jusqu'ici d'autres dérivés de l'osmium

trivalent que les chloroosmites. Ces composés n'ont été malheureusement l'objet d'aucune étude récente; ils appartiennent à deux types.

Le type trimétallique représenté par le chloroosmite de potassium $OsCl^6K^3, 3H^2O$;

Le type bimétallique représenté par le chloroosmite d'ammonium $OsCl^5(AzH^4)^2, \frac{3}{2}H^2O$.

C'est de ce dernier qu'il faut rapprocher l'osmionitrite de potassium. Il sera particulièrement intéressant d'établir avec plus de netteté dans le cas de l'osmium cette distinction entre dérivés bimétalliques et trimétalliques, qui aujourd'hui caractérise spécialement le rhodium.

Chauffés dans un courant d'hydrogène, les cristaux d'osmionitrite de potassium peuvent être portés jusqu'à 200° sans rien perdre de leur poids. La décomposition paraît ne commencer qu'au delà de 300°; la matière alors se boursoufle considérablement sous l'influence des vapeurs nitreuses qui se dégagent; une partie de l'osmium passe à l'état de peroxyde. Mais, si l'on a soin de mélanger le sel à un excès de carbonate de sodium, la décomposition peut se faire sans aucune perte de métal précieux; si le courant d'hydrogène est suffisamment rapide, on ne perçoit à l'extrémité du tube à analyses que l'odeur de l'ammoniaque.

Analyse. — Les analyses ont porté sur des quantités de matière variant de 0^g,18 à 0^g,34.

	Calculé.		Trouvé.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Os....	191,0	38,24	38,07	»	»	»	»	38,07
3K....	78,3	15,68	»	15,46	15,99	»	»	15,73
5Az...	70,2	14,05	»	»	»	13,69	13,57	13,63
10O...	160,0	32,03	»	»	»	»	»	32,57 (diff.)
	499,5	100,00						100,00

OSMIUM ET RUTHÉNIUM.

Les pages qui précèdent ne contiennent qu'une description assez sommaire des chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate nitrosés et de l'osmionitrite de potassium. J'ai voulu surtout relier ces composés à ceux mentionnés antérieurement et je me suis contenté de signaler les nombreuses recherches auxquelles ils pouvaient servir de point de départ. Mais il est une conclusion sur laquelle il convient dès maintenant d'attirer l'attention.

C'est à très juste titre que l'on rapproche généralement l'osmium et le ruthénium. Toutefois, si l'on se borne aux faits certains, ce rapprochement n'était jusqu'ici basé que sur les données suivantes :

Les deux métaux possèdent, à l'exclusion des autres métaux de la famille du platine :

1° Des peroxydes volatils analogues

$$OsO^4, \quad RuO^4;$$

2° Des sels oxygénés analogues, osmiates et ruthénates, dont les principaux représentants, les sels de potassium, ont pour formule

$$OsO^4K^2, 2H^2O, \quad RuO^4K^2, H^2O;$$

3° Enfin, des cyanures complexes dont les plus importants, osmiocyanure et ruthénocyanure de potassium, s'écrivent

$$OsCy^6K^4, 3H^2O, \quad RuCy^6K^4, 3H^2O.$$

Seuls, ces deux derniers composés ont été reconnus isomorphes (H. Dufet, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 377).

Le présent travail permet d'établir entre les deux métaux une parenté plus étroite encore.

A. L'étude des osmylsels a fourni une première relation nouvelle. En effet, les osmylchlorures et les oxychloro-

ruthénates de M. J. Lewis Howe ont des formules générales semblables :

$$OsO^2Cl^4M^2, \quad RuO^2Cl^4M^2,$$

et peut-être, quand les oxychlororuthénates et les osmylchlorures des mêmes métaux auront été préparés, sera-t-il possible de constater leur isomorphisme.

B. L'existence d'une série de composés nitrosés, chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate nitrosés de potassium

$$Os(AzO)Cl^5K^2, \quad Os(AzO)Br^5K^2, \quad Os(AzO)I^5K^2,$$

qui rappellent si bien les chlororuthénate, bromoruthénate, iodoruthénate nitrosés de A. Joly

$$Ru(AzO)Cl^5K^2, \quad Ru(AzO)Br^5K^2, \quad Ru(AzO)I^5K^2,$$

est un second fait éminemment démonstratif, soit à cause du caractère très particulier des combinaisons nitrosées, soit à raison de l'isomorphisme que M. Dufet a constaté entre tous les produits ci-dessus mentionnés, qu'ils proviennent de l'osmium ou du ruthénium.

C. Enfin, la préparation de ces sels nitrosés s'effectue d'une manière identique par l'action des hydracides sur deux composés qui présentent une évidente analogie de constitution, l'osmionitrite et le ruthénonitrite de potassium

$$Os(AzO^2)^5K^2, \quad Ru(AzO^2)^5K^2.$$

Tous ces résultats avaient déjà été énoncés en divers endroits de ce travail ; il importait cependant de les mettre spécialement en lumière pour mieux dégager des faits particuliers cette idée générale que la chimie de l'osmium et celle du ruthénium paraissent appelées à suivre un développement parallèle.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer de la manière suivante :

I. Il existe un groupe de composés dérivés de l'osmium hexavalent auxquels il convient de donner, avec le nom d'*osmylsels*, la formule générale

$$OsO^2X^4M^2$$

(X, radical acide monovalent: M, métal monovalent).

A. Ce groupe comprend actuellement les sels correspondant aux formules suivantes :

Osmylnitrite ($X = AzO^2$)
$OsO^2(AzO^2)^4K^2$.

Osmylchlorures ($X = Cl$)
$OsO^2Cl^4K^2$,
$OsO^2Cl^4K^2$, $2H^2O$,
$OsO^2Cl^4(AzH^4)^2$.

Osmylbromure ($X = Br$)
$OsO^2Br^4K^2$, $2H^2O$.

Osmylsulfite ($X = SO^3Na$)
$OsO^2(SO^3Na)^4Na^2$, $5H^2O$.

Osmyloxalates ($X^2 = C^2O^4$)
$OsO^2(C^2O^4)^2K^2$, $2H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2Na^2$, $2H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2(AzH^4)^2$, $2H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2Ag^2$,
$OsO^2(C^2O^4)^2Ba$, $4H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2Sr$, $4H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2(CH^3 - AzH^3)^2$, $2H^2O$,
$OsO^2(C^2O^4)^2(C^2H^5 - AzH^3)^2$, $2H^2O$.

Osmyloxalate anormal
$OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2$, $6H^2O$.

Tous ces composés étaient jusqu'ici inconnus, sauf l'osmyloxalate de potassium, découvert par M. M. Vèzes, et l'osmylsulfite de sodium, obtenu pour la première fois par MM. Rosenheim et Sasserath. Ce dernier seul avait été l'objet d'une étude assez détaillée.

Tous sont nettement cristallisés; M. Dufet a pu mesurer cristallographiquement plusieurs d'entre eux; il a constaté en particulier l'isomorphisme des osmylchlorure et osmylbromure hydratés de potassium, des osmyloxalates de potassium et d'ammonium, ainsi que des osmylchlorures anhydres de ces deux métaux.

B. Une étude spéciale de l'osmylnitrite, l'osmyloxalate, l'osmylchlorure de potassium a manifesté :

1° *Le lien étroit qui unit entre eux les différents types d'osmylsels* : il est possible, en général, de les obtenir tous aussi bien à partir du peroxyde d'osmium OsO^4 que

de l'osmiate de potassium OsO^4K^2; — on passe de l'un d'entre eux au suivant, en liqueur acide, et la transformation inverse s'effectue avec la même facilité, en liqueur neutre.

2° *Les nombreuses relations qu'ils présentent avec les produits dérivés comme eux de l'osmium hexavalent,* acide osmique OsO^4H^2, osmiate de potassium OsO^4K^2, sels d'osmyldiammonium $OsO^2(AzH^3)^4X^2$, *et avec les dérivés de l'osmium quadrivalent,* chloroosmiates, bromoosmiates, iodoosmiates (l'osmylchlorure $OsO^2Cl^4K^2$ pouvant d'ailleurs être obtenu par oxydation convenable du chloroosmiate $OsCl^6K^2$).

C. *L'existence des osmylsels permet de rapprocher l'osmium de l'uranium.* Les osmylchlorure, osmylbromure, osmyloxalate de potassium ont en effet des formules tout à fait analogues à celles des composés habituellement désignés sous le nom de chlorure double, bromure double, oxalate double d'uranyle et de potassium,

$$UO^2Cl^4K^2, \quad UO^2Br^4K^2, \quad UO^2(C^2O^4)^2K^2.$$

II. Il existe un groupe de composés dérivés de l'osmium hexavalent auxquels il convient de donner, avec le nom d'*osmyloxysels,* la formule générale

$$OsO^3X^2M^2$$

(X, radical acide monovalent; M, métal monovalent).

A. Ce groupe est intermédiaire entre les osmylsels et les osmiates dont la formule générale est OsO^4M^2.

Il comprend actuellement les composés suivants :

Osmyloxyoxalate ($X^2 = C^2O^4$)
$OsO^3(C^2O^4)K^2$, $2H^2O$.

Osmyloxychlorure ($X = Cl$)
$OsO^3Cl^2(AzH^3)^2$.

Osmyloxybromure ($X = Br$)
$OsO^3Br^2(AzH^3)^2$.

Osmyloxynitrites ($X = AzO^2$)
$OsO^3(AzO^2)^2K^2$, $3H^2O$,
$OsO^3(AzO^2)^2(AzH^3)^2$,
$OsO^3(AzO^2)^2Ag^2$, H^2O,
$OsO^3(AzO^2)^2Ba$, $4H^2O$,
$OsO^3(AzO^2)^2Sr$, $3H^2O$.

Cet ensemble de sels était jusqu'ici totalement inconnu.

B. Les osmyloxysels sont moins stables que les osmylsels ; exception faite pour les osmyloxynitrites, ils sont d'une préparation difficile.

L'étude de ces composés a cependant mis en lumière :

1° *Les liens étroits qui les unissent entre eux :* les osmyloxysels potassiques s'obtiennent par l'action d'un sel réducteur sur le peroxyde d'osmium ; — les osmyloxysels ammoniques autres que le nitrite se préparent tous par l'action de l'acide qui leur correspond sur celui-ci.

2° *Les nombreuses relations qu'ils présentent avec les produits dérivés comme eux de l'osmium hexavalent,* acide osmique, osmiates et surtout osmylsels, *et avec les dérivés de l'osmium quadrivalent,* chloroosmiates, bromoosmiates, iodoosmiates.

C. Il est à remarquer enfin que, *seuls, le tungstène et le molybdène possèdent des combinaisons analogues aux osmyloxysels.* Ces deux métaux fournissent, en effet, des oxalates du même type ; tels sont, par exemple, les composés

$$TuO^3(C^2O^4)K^2, H^2O, \qquad MoO^3(C^2O^4)K^2, H^2O.$$

III. La meilleure préparation du plus important des composés de l'osmium, le *chloroosmiate* $OsCl^6K^2$, se fait par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'osmyloxynitrite de potassium, le mieux caractérisé des représentants du groupe précédent. Le même osmyloxysel traité par l'acide bromhydrique fournit très facilement le *bromoosmiate* $OsBr^6K^2$, et l'acide iodhydrique le transforme à son tour en un produit vainement recherché par MM. Moraht et Wischin, puis par MM. Rosenheim et Sasserath, l'*iodoosmiate* OsI^6K^2.

Ainsi s'est trouvé complété le groupe des osmisels halogénés par lequel surtout l'osmium se rapproche des autres métaux de la famille du platine. Les sels de ce groupe obtenus pour la première fois, par l'action des

hydracides sur les osmylsels ou osmyloxysels, correspondent aux formules suivantes :

Chloroosmiates..	$OsCl^6(CH^3-AzH^3)^2$,	$OsCl^6(C^2H^5-AzH^3)^2$
Bromoosmiates..	$OsBr^6(CH^3-AzH^3)^2$,	$OsBr^6(C^2H^5-AzH^3)^2$,
Iodoosmiates ...	OsI^6K^2,	$OsI^6(AzH^4)^2$.

IV. Il existe pour l'osmium un ensemble de *sels nitrosés* isomorphes entre eux, et ne différant des chloroosmiate, bromoosmiate et iodoosmiate de potassium que par la substitution du groupe AzO à un atome de l'élément halogène. Ce sont les chloroosmiate, bromoosmiate, iodoosmiate nitrosés :

$$Os(AzO)Cl^5K^2, \quad Os(AzO)Br^5K^2, \quad Os(AzO)I^5K^2.$$

L'intérêt que présentent ces composés est d'autant plus grand que l'existence d'autres combinaisons nitrosées de l'osmium est au moins douteuse.

Le premier d'entre eux a été obtenu tout d'abord par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'osmylnitrite, d'osmyloxynitrite et d'azotite de potassium, en sorte que le nouveau groupe peut être rattaché aux dérivés de l'osmium hexavalent. Mais le procédé le plus commode pour former ce chloroosmiate nitrosé, ainsi que les deux sels mentionnés avec lui, consiste à traiter énergiquement par l'hydracide correspondant un troisième nitrite complexe, l'*osmionitrite de potassium*

$$Os(AzO^2)^5K^2.$$

Ces différents sels paraissent devoir servir de point de départ à un grand nombre de recherches.

V. On admet généralement que, parmi les métaux de la famille du platine, l'*osmium* et le *ruthénium* forment un groupe spécial ; mais les faits certains pouvant servir de base à ce rapprochement sont en assez petit nombre. Le présent travail permet d'établir entre les deux éléments *une nouvelle et très étroite parenté*.

D'abord à raison de l'existence d'osmylchlorures

$$OsO^2Cl^4M^2$$

tout à fait analogues aux oxychloruthénates

$$RuO^2Cl^4Cs^2, \quad RuO^2Cl^4Rb^2,$$

découverts par M. J. Lewis Howe.

Ensuite et surtout à cause des combinaisons mentionnées en dernier lieu (IV). A. Joly a, en effet, signalé en 1888 l'existence de chlororuthénate, bromoruthénate et iodoruthénate nitrosés de potassium

$$Ru(AzO)Cl^5K^2, \quad Ru(AzO)Br^5K^2, \quad Ru(AzO)I^5K^2,$$

et *M. Dufet a constaté l'isomorphisme de ces composés avec les nouveaux sels nitrosés de l'osmium.*

En outre, à l'osmionitrite de potassium correspond un ruthénonitrite

$$Ru(AzO^2)^6K^2,$$

découvert également par A. Joly et relié aux combinaisons nitrosées du ruthénium, citées plus haut, par des réactions toutes semblables à celles qui unissent l'osmionitrite aux sels nitrosés de l'osmium.

VI. Le dosage de l'osmium dans ses composés est assez souvent chose délicate; bon nombre des sels étudiés dans ce travail ont même présenté à l'analyse des difficultés spéciales. Néanmoins, dans la très grande généralité des cas, le métal précieux a été dosé directement. L'examen des différentes conditions de dosage a conduit à classer les sels de l'osmium au point de vue analytique et à préciser, quelquefois même à déterminer les règles à suivre pour effectuer avec exactitude le dosage de cet élément.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PROPAGATION DE LA CHALEUR PAR CONVECTION DANS UN CYLINDRE D'EAU A AXE VERTICAL CHAUFFÉ OU REFROIDI PAR SA SURFACE LATÉRALE. APPLICATION A LA DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DU MAXIMUM DE DENSITÉ DE L'EAU ET DES SOLUTIONS AQUEUSES;

PAR M. L.-C. DE COPPET.

INTRODUCTION.

Ce travail fait suite au Mémoire intitulé : *Recherches sur la température du maximum de densité de l'eau*, publié en 1894 (1). Au cours des expériences que j'ai faites dès cette époque, sur la température du maximum de densité des solutions salines (2), la méthode a été perfectionnée, et quelques modifications importantes ont été apportées au procédé expérimental. Il m'a paru utile de reprendre, dans ces conditions améliorées, les expériences relatives *au principe de la méthode*, ainsi que celles relatives à la détermination exacte de la température du maximum de densité de l'eau pure, qui ont fait l'objet du Mémoire précité.

Pour éviter les redites, je dois supposer connu du lecteur l'exposé déjà publié du principe de la méthode et du dispositif expérimental; je n'indiquerai ici que les *modifications* qui ont été apportées au premier dispositif.

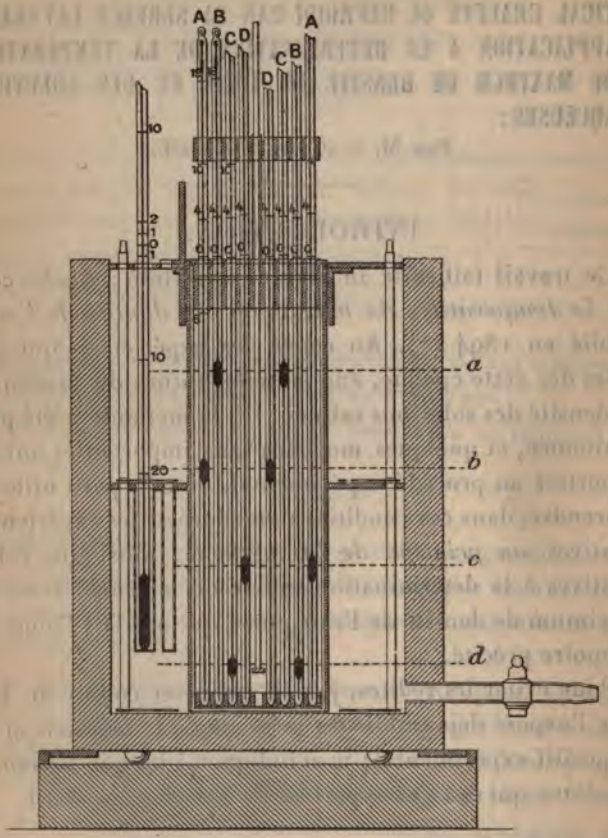
LE NOUVEAU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Le cylindre en verre des premières expériences a été remplacé par un cylindre droit en cuivre de 28^{cm} de hauteur et de 81^{mm} de diamètre extérieur. La figure repré-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. III, 1894; p. 246.

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CXXV, 1897; t. CXXVIII, 1899; t. CXXXI, 1900; t. CXXXII, 1901; t. CXXXIV, 1902.

sente, en coupe, l'appareil complet, placé dans un bain, avec les thermomètres en place. La forme plus rigoureusement géométrique de ce cylindre est favorable à la



marche régulière des courants qui transmettent la chaleur par convection dans la masse liquide à l'intérieur.

Le cylindre en cuivre est platiné à l'intérieur, étamé à l'extérieur pour le préserver de l'action des bains salés. Il est fermé à sa partie supérieure par un couvercle en forme de disque de 3^{cm} d'épaisseur, lequel s'emboîte dans le cylindre à frottement juste, comme un piston. La partie

supérieure de ce couvercle est en cuivre platiné. La partie inférieure épaisse de 2^{cm}, est en ébonite. Entre le cuivre et l'ébonite, il y a une plaque de 2^{mm} d'épaisseur en liège. Le tout, facilement démontable, est maintenu en place par deux petites vis latérales qui le fixent à la paroi du cylindre.

Le couvercle est percé de 8 trous cylindriques de $6^{mm},5$ de diamètre, livrant passage à 8 thermomètres. Au centre est une ouverture de forme carrée de 4^{mm} de côté pour la tige de l'agitateur. Les trous pour les thermomètres sont de diamètre plus petit dans la plaque de liège que dans le restant du couvercle, de manière que le passage des instruments se fasse à frottement très juste. Un orifice cylindrique de 2^{cm} de diamètre est ménagé dans le couvercle pour l'introduction du liquide dans le cylindre.

Un obturateur en métal et en ébonite, comme le couvercle lui-même, bouche cet orifice très exactement.

Au centre du couvercle est soudé un tube en cuivre platiné de 8^{cm} de hauteur et 1^{cm} de diamètre par où passe la tige de l'agitateur. Il porte à son extrémité supérieure une pièce en ébonite en forme de parallélépipède droit couché horizontalement qui sert à soulever le couvercle et, avec lui, le cylindre en cuivre, soit pour le placer dans les bains, soit pour l'en retirer.

Cette pièce est percée de 8 trous pour les thermomètres à l'aplomb de ceux du couvercle. Ces trous sont garnis de liège à l'intérieur, de sorte que, les thermomètres étant en place et convenablement orientés, on peut les fixer au moyen de petites vis (non représentées dans la figure) qui pressent sur la garniture en liège et maintiennent les thermomètres sans risquer de les casser.

Le fond du cylindre en cuivre est garni d'un disque en ébonite de 1^{cm} d'épaisseur, où sont ménagées 8 cavités pour recevoir les extrémités inférieures des thermomètres. Ce disque maintient les thermomètres et sert à empêcher,

autant que possible, que le liquide contenu dans le cylindre ne soit ni refroidi, ni chauffé par le fond en métal. L'ébonite du couvercle jouant un rôle isolant analogue, il en résulte que le liquide contenu dans l'appareil ne subit l'action refroidissante ou échauffante du bain que par la surface latérale du cylindre. Le disque en ébonite du fond peut être enlevé pour le nettoyage et le séchage de l'appareil.

Les deux bains sont en cuivre, à double paroi, étamés à l'intérieur afin de pouvoir se servir d'eau salée pour les températures inférieures à 0°. L'espace entre les parois, large de 2^{cm}, est rempli de feutre. La disposition des agitateurs, des guides pour le cylindre, etc., se comprend suffisamment d'après la figure. Au moment de l'expérience, on place les bains sur un petit trépied muni de vis calantes, et l'on dispose le trépied de manière que le fond du bain sur lequel repose le cylindre en cuivre soit bien horizontal. Le tout est orienté de façon que le plan vertical dans lequel se trouvent les thermomètres soit perpendiculaire à l'axe optique de l'appareil photographique dont il est parlé ci-après.

Les *thermomètres* sont tous placés dans un même plan vertical, au lieu d'être rangés en cercle autour de l'axe du cylindre, comme dans les premières expériences. Cette disposition a été adoptée afin de pouvoir relever les indications thermométriques à l'aide de la *photographie*. Il est superflu d'insister sur les avantages considérables que présente cette innovation. L'état de tous les thermomètres peut être relevé exactement au même instant. Les observations se font à loisir, à l'aide d'une loupe, sur les négatifs photographiques qui restent comme documents. Les erreurs de lecture peuvent ainsi être évitées. L'emploi de la photographie nécessite, il est vrai, une correction relative à la parallaxe. Mais cette correction n'est pas très importante dans la plupart des cas, et ainsi qu'il sera

expliqué plus loin, on peut, grâce à une disposition particulière des thermomètres, l'éliminer presque complètement dans les expériences qui n'ont d'autre but que la détermination de t_m (température du maximum de densité).

Pour que les colonnes mercurielles des thermomètres soient toujours nettement visibles dans la photographie, on a trouvé nécessaire d'éclairer les thermomètres par la lumière diffuse réfléchie par un miroir. Ce miroir, mobile autour de deux axes vertical et horizontal, est placé entre l'appareil photographique et les thermomètres, à une hauteur qu'on peut faire varier. Il est percé d'un trou un peu plus grand que l'objectif de l'appareil photographique. Il sert en même temps d'écran, de sorte que l'objectif ne reçoit guère que la lumière réfléchie par les tiges des thermomètres et les objets qui sont dans leur voisinage immédiat. Les tiges des thermomètres sont à revers émaillé, et ceux-ci se détachent sur un fond noir. Des plaques 9×12 suffisent pour relever en grandeur réelle les portions utiles des tiges des thermomètres. Une montre placée à hauteur convenable, dans le même plan vertical, enregistre sur l'épreuve l'instant où elle a été faite.

LES THERMOMÈTRES.

Ils sont désignés dans la suite par des chiffres romains I à XIV.

N°s III à X (thermomètres Baudin n°s 14424 à 14430 et 15510.) Ces 8 thermomètres ont été construits en vue de ces recherches. Ils sont représentés dans la figure. Ils ont ceci de particulier : c'est que leurs réservoirs, au lieu d'être comme d'habitude à l'extrémité du tube, sont compris entre deux portions de tube capillaire. En d'autres termes, les tiges de ces thermomètres sont prolongées d'une certaine longueur au-dessous du réservoir.

Ces instruments ont, à peu de chose près, le même

diamètre (6^{mm}) dans toute leur longueur. Il y a un renflement à peine sensible à l'endroit du réservoir. Ainsi qu'il a été expliqué dans mon premier Mémoire, ces prolongements des tubes ont pour but d'égaliser l'influence des thermomètres comme sources de chaleur et de froid.

Les thermomètres III à X sont à échelle rectifiée par le constructeur. Ils sont gradués en dixièmes de degré. La longueur du degré, pour tous, est de 6^{mm} à 7^{mm}. Lorsque ces thermomètres sont en place dans l'appareil, les points correspondants de leurs échelles sont à peu près au même niveau horizontal. Les réservoirs de ces instruments sont en forme de fuseau.

Les thermomètres VI et VII sont accompagnés d'un certificat relatif à la détermination du *coefficient de pression* et de *l'erreur de capillarité* délivré par le Bureau international des Poids et Mesures, à Sèvres. D'après ce certificat, l'erreur de capillarité serait de $0^{o},005$ en moyenne.

Tous ces instruments ont été comparés entre 2° et 6° avec l'excellent thermomètre Baudin n° 14693 (1). Les différences observées sont le plus souvent très faibles. Elles dépassent rarement $0^{o},025$, et n'ont atteint qu'une fois 0,04. Une Table de corrections a été basée sur cette comparaison. Mais *lorsqu'il ne s'agit que de la détermination de* t_m, j'ai remarqué que le résultat final n'est pas sensiblement modifié, que l'on tienne ou que l'on ne tienne pas compte de ces corrections de l'échelle. Cela provient de ce que ces erreurs, tantôt positives, tantôt négatives, se compensent à peu près dans l'ensemble des observations.

Le *zérotage* a été fait en général par congélation de l'eau (colonne mercurielle ascendante). Quelquefois, l'opération a été répétée, immédiatement après, de la ma-

(1) C'est l'instrument dont M. Ch.-Ed. Guillaume a entretenu la Société française de Physique dans sa séance du 1er février 1901.

nière usuelle, avec de la glace en fusion (colonne mercurielle descendante). La différence entre les deux observations, souvent inappréciable, n'a pas dépassé $0^{\circ},005$. Ces thermomètres ayant été *recuits*, et n'étant jamais exposés à une température supérieure à celle du laboratoire, le déplacement du zéro n'est pas sensible dans l'espace de quelques jours.

Il n'a pas été fait de correction relative à la *pression extérieure*, car cette pression était, à peu de chose près, la même pendant le zérotage que pendant les expériences.

La correction pour la *colonne émergente* a été calculée d'après la règle suivante, indiquée par M. Ch.-Ed. Guillaume : retrancher de la colonne émergente le diamètre de la tige, et appliquer au reste la formule usuelle $\alpha n\,(T - t)$, en posant $\alpha = 0,000\,145$.

La correction relative à la *parallaxe*, nécessitée par la photographie, a été déterminée expérimentalement. On s'est servi pour cela de quatre tubes de thermomètres pareils à ceux des thermomètres III à X, gradués en imitation de ces derniers, mais dépourvus de réservoirs. Dans ces tubes il y a des index de mercure longs de 1^{cm} à 2^{cm}, qui ne se déplacent que lorsqu'on imprime au tube une assez forte secousse. On relève la position de ces index avec la lunette, et en même temps on les photographie. La comparaison permet d'apprécier l'erreur de parallaxe. Comme, pendant toute une série d'expériences, la distance de l'objectif au plan dans lequel sont placés les thermomètres ne varie pas, et que l'axe optique de l'appareil photographique est toujours perpendiculaire au plan dans lequel sont rangés les thermomètres, cette correction peut se déterminer une fois pour toutes. Elle est, comme on pouvait le prévoir, sensiblement proportionnelle à l'écart entre le point de l'échelle du thermomètre où se trouve le sommet de la colonne mercurielle dans la photographie, et le point de cette même échelle qui est à la hauteur de l'axe

optique de l'appareil photographique. Si l'expérience n'a pour but que la détermination exacte de t_m (supposée connue en première approximation), on peut se dispenser, à la rigueur, de corriger les lectures pour l'erreur de parallaxe.

Il suffit, pour cela, de placer l'axe optique de l'appareil photographique à la hauteur où se trouve, approximativement, t_m sur les échelles des thermomètres. Cette hauteur, nous l'avons dit, est à peu près la même pour tous les thermomètres. Il en résulte que pour l'ensemble des opérations (par refroidissement et par échauffement), l'effet des erreurs en plus est compensé par l'effet des erreurs en moins, à une quantité négligable près.

Exceptionnellement, il a été fait usage pour ces recherches des thermomètres suivants, qui ont tous la forme ordinaire (réservoir cylindrique à l'extrémité inférieure du tube).

N^{os} I et II (thermomètres Baudin n° 15505 et 15506). Ils sont en verre dur recuit; division en dixièmes de degré; longueur du degré 7^{mm} environ. Les réservoirs sont beaucoup plus volumineux que ceux des n°s III à X. Ils ont 45^{mm} de longueur. Leur diamètre est le même que celui de la tige ($5^{mm},5$). Ces thermomètres sont accompagnés de tables de correction complètes, délivrées par le Bureau international de Sèvres.

N° XI (Thermomètre Baudin n° 13527). Il est en verre dur recuit, graduation en dixièmes de degré, échelle rectifiée par le constructeur; longueur du degré 7^{mm}, diamètre de la tige 3^{mm}; réservoir très petit. Ce thermomètre est très sensible. Lorsqu'il est en place dans l'appareil, et que le réservoir est distant de 1^{cm} du fond du cylindre, le point zéro de l'échelle est à la hauteur des zéros des n°s III à X.

N° XII (Baudin n° 13526). Semblable au précédent, mais avec petit réservoir de forme sphérique dont le centre est distant de 243^{mm} du point zéro de l'échelle.

N° XIII (Baudin n° 14693). C'est l'instrument très parfait dont il a déjà été question. Il est en verre dur recuit, divisions en centièmes de degré. La tige a $4^{mm},5$ de diamètre, le réservoir 13^{mm} de diamètre et 40^{mm} de longueur. Il a été étudié avec grand soin au Bureau international des Poids et Mesures à Sèvres, qui a délivré un certificat accompagné de tables de correction très complètes.

N° XIV (Baudin n° 12480). Divisions en cinquantièmes de degré rectifiées par le constructeur. Diamètre de la tige $4^{mm},5$; du réservoir $9^{mm},5$. Longueur du réservoir 45^{mm}. Poids du mercure $28^{g},66$.

Les thermomètres I, II, XIII et XIV n'ont pas été photographiés. Leurs indications ont été relevées directement avec la lunette.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPÉRIENCES RELATIVES AU PRINCIPE DE LA MÉTHODE. ÉTUDE DES COURANTS DE CONVECTION.

Ces expériences ont servi à reconnaître *la direction et l'intensité relative des courants qui se produisent dans la masse d'eau ou de solution aqueuse, contenue dans le cylindre en cuivre, pendant les opérations servant à la détermination de la température* t_m. Elles font suite aux expériences relatées dans le premier Mémoire. J'avais conclu de ces dernières, que le cylindre d'eau ou de solution aqueuse, chauffé ou refroidi par sa surface latérale, se divise en deux parties, de volume égal, animées de mouvements généralement dirigés en sens contraires. Une de ces parties a la forme d'un cylindre plein, dont l'axe se confond avec l'axe du cylindre en cuivre. Je l'appellerai la *masse interne*. L'autre moitié du liquide, la *masse externe*, a la forme d'un cylindre creux. Elle remplit l'espace compris entre la masse interne et les parois du cylindre en cuivre. J'avais établi que la marche des ther-

momètres dont les réservoirs sont placés au même niveau horizontal dans la masse interne, est, à très peu de chose près, *la même;* et que l'éloignement, plus ou moins grand, des thermomètres de l'axe du vase ne modifie pas leur marche sensiblement. Dans la *masse externe*, au contraire, la plus ou moins grande proximité des parois du vase (source de l'échauffement ou du refroidissement) exerce une influence considérable sur la marche des thermomètres placés au même niveau. Mais deux thermomètres placés au même niveau dans la masse externe, et à distance rigoureusement égale des parois, se comportent de la même façon, à condition, bien entendu, que le vase ait exactement la forme d'un cylindre droit, que son axe soit rigoureusement vertical, que les deux thermomètres soient absolument pareils et qu'ils soient disposés symétriquement par rapport à l'axe du récipient.

Le rayon intérieur du cylindre en cuivre est exactement de $38^{mm},5$. Le rayon du cylindre de liquide qui constitue la masse interne est de $27^{mm},2$.

Lorsque les thermomètres III à X sont en place dans l'appareil, les distances, entre les centres de leurs réservoirs et le fond en ébonite du cylindre, sont invariables. Ces distances seront désignées dans la suite par les lettres a, b, c et d. Les capitales A, B, C et D serviront à désigner les ouvertures dans le couvercle du cylindre par où passent les tiges des thermomètres (*voir* la figure). Ces lettres désigneront en même temps les distances entre les axes de ces ouvertures et l'axe du cylindre. Ces diverses distances sont :

$a = 195^{mm}$,	$A = 33^{mm},25$
$b = 135^{mm}$,	$B = 23^{mm},75$
$c = 75^{mm}$,	$C = 15^{mm},75$
$d = 15^{mm}$,	$D = 7^{mm},75$

Comme le rayon des tiges des thermomètres est à peu près de $3^{mm},0$, on voit que les thermomètres placés en B

effleurent presque la surface limite entre les masses interne et externe.

L'espace réservé au liquide soumis à l'expérience, entre le couvercle et le fond du cylindre, a 235^{mm} de hauteur. Les centres des réservoirs des thermomètres IX et X (hauteur *a*) sont donc à 40^{mm} de la surface inférieure du couvercle. Dans les expériences décrites ci-après (sauf dans l'expérience I), l'espace entre le fond et le couvercle du cylindre a été rempli d'eau exactement, afin que la surface supérieure de l'eau se trouvât dans les mêmes conditions que la surface inférieure, c'est-à-dire en contact avec une surface en ébonite. Dans ces conditions, et en tenant compte de l'espace occupé par les thermomètres, le volume d'eau soumis à l'expérience est de 1041^{cm^3}.

Pour l'*étude des courants* il a été fait quatre expériences divisées chacune en deux parties, chaque partie comportant une opération par refroidissement et une opération par échauffement. Dans les quatre expériences les thermomètres ont été disposés comme suit :

Désignation des thermomètres.	Première position.	Deuxième position.
III.....	D*d*	C*d*
IV.....	A*d*	B*d*
V.....	C*c*	D*c*
VI.....	B*c*	A*c*
VII.....	B*b*	A*b*
VIII.....	C*b*	D*b*
IX.....	A*a*	B*a*
X.....	D*a*	C*a*

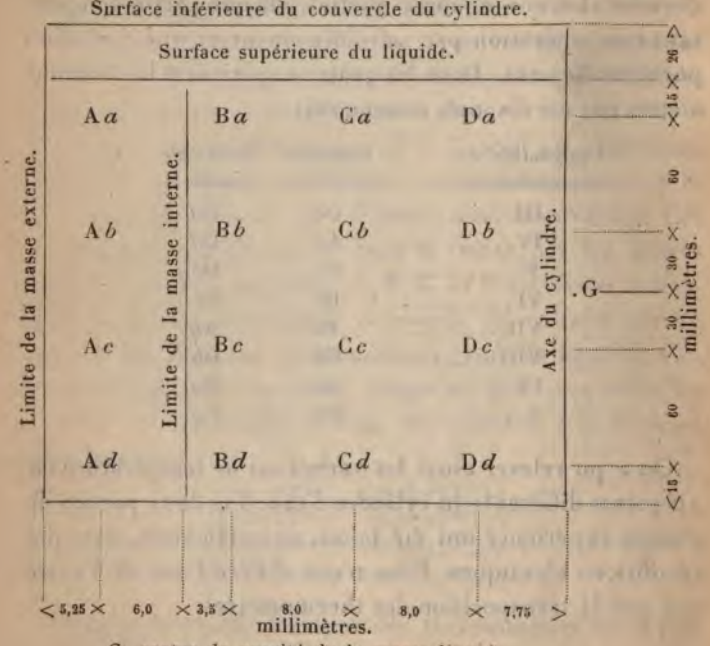
On a pu relever ainsi les variations de température en 16 points différents du cylindre d'eau. Les deux parties de chaque expérience ont été faites, naturellement, dans des conditions identiques. Elles n'ont différé l'une de l'autre que par la transposition des thermomètres.

Expérience I. — Étude des courants.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains....	4°,0	8°,0
Températures initiales.....	8°,0	4°,0

Pour cette expérience il n'a été introduit que 950$^{cm^3}$ d'eau distillée dans l'appareil. Il restait ainsi un vide de 25^{mm} de hauteur entre le couvercle et la surface de l'eau. Celle-ci se trouvait à 15^{mm} au-dessus du plan horizontal *a*. Il résultait de cette disposition particulière que les quatre plans horizontaux *a*, *b*, *c* et *d* étaient symétriquement disposés au-dessus et au-dessous du plan horizontal passant par le centre de gravité de la masse d'eau. C'est ce que fait ressortir le schéma suivant :

Schéma de la disposition des thermomètres (Exp. I).



G, centre de gravité de la masse liquide.

Voici quelle a été la marche de l'expérience (toutes les autres expériences ont été conduites exactement de la même façon) : les thermomètres ayant été fixés dans la première position, le cylindre, rempli d'eau comme il vient d'être expliqué, a été maintenu dans le *bain chaud* à 8° jusqu'à ce que toute la masse d'eau eût pris cette température. Pendant ce temps, on faisait fonctionner lentement l'agitateur du cylindre, afin d'égaliser la température de l'eau dans toutes ses parties. Lorsque les huit thermomètres ont tous marqué 8° à quelques centièmes de degré près, on a fixé l'agitateur contre le couvercle du cylindre, et on l'a maintenu dans cette position à l'aide d'une vis agissant sur sa tige, l'empêchant ainsi de se mouvoir dans le tube en métal. Puis, à un signal donné, un aide a saisi l'appareil par la pièce en ébonite (décrite ci-dessus) qui est disposée au-dessus du couvercle, l'a retiré vivement du bain à 8° et l'a plongé dans le bain à 4° préalablement installé en face de l'appareil photographique.

La première opération par refroidissement terminée, il a été procédé immédiatement à l'opération correspondante par échauffement. Puis, les thermomètres ayant été fixés dans la deuxième position, les deux opérations ont été renouvelées de façon tout à fait identique.

Le transfert de l'appareil d'un bain dans l'autre exige environ 3 secondes. L'instant où il est plongé dans le second bain marque le *temps zéro* de l'opération. A cet instant, l'opérateur met le chronographe en marche et fait la première épreuve photographique.

Le temps est compté en *minutes*. Un aide fait marcher l'agitateur du bain dont il surveille soigneusement la température. Celle-ci est réglée comme il a été dit dans le premier Mémoire (1).

Dans l'expérience I, il a été fait des épreuves photo-

(1) *Mém. cité*, p. 249.

graphiques aux temps 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 et 30 de chaque opération. Les lectures faites sur les quarante épreuves photographiques, corrigées comme il a été dit ci-dessus, sont consignées dans le Tableau I.

TABLEAU I (Expérience I).

État des thermomètres.

Refroidissement de 8° à 4°.					Échauffement de 4° à 8°.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				0min.				
°	°	°	°		°	°	°	°
8,02	8,04	8,095	8,08	*a*	4,01	3,99	4,03	4,07
8,025	8,025	8,04	8,03	*b*	4,005	4,065	4,06	4,00
8,03	8,05	8,03	8,03	*c*	4,005	4,03	4,015	3,995
8,04	8,03	8,05	8,04	*d*	4,045	4,005	4,00	4,03
				1min.				
7,15	8,04	8,095	8,08	*a*	5,385	4,09	4,11	4,11
7,00	8,025	8,04	8,03	*b*	5,19	4,085	4,06	4,02
6,96	8,035	8,03	8,03	*c*	5,21	4,065	4,065	3,995
6,61	7,71	7,82	7,92	*d*	5,05	4,065	4,00	4,04
				2min.				
7,015	8,02	8,09	8,08	*a*	6,41	5,195	5,02	5,175
6,605	7,975	8,04	8,03	*b*	5,90	4,245	4,07	4,04
6,335	7,83	7,81	7,73	*c*	5,735	4,165	4,105	3,995
5,45	6,31	6,49	6,58	*d*	5,32	4,10	4,01	4,085
				3min.				
6,92	7,99	8,08	8,07	*a*	6,98	6,23	6,24	6,36
6,41	7,805	7,91	7,88	*b*	6,14	4,47	4,22	4,36
5,955	7,26	7,28	7,16	*c*	5,865	4,285	4,105	3,995
5,01	5,77	5,91	6,00	*d*	5,41	4,125	4,015	4,10
				4min.				
6,85	7,915	8,02	8,015	*a*	7,065	6,76	6,73	6,66
6,20	7,515	7,60	7,52	*b*	6,35	4,95	4,78	4,96
5,615	6,75	6,77	6,67	*c*	5,935	4,385	4,155	4,115
4,78	5,41	5,57	5,61	*d*	5,43	4,175	4,05	4,10
				5min.				
6,72	7,79	7,925	7,865	*a*	7,305	7,035	7,085	6,80
5,98	7,18	7,22	7,145	*b*	6,58	5,315	5,44	5,53
5,35	6,33	6,355	6,28	*c*	6,015	4,53	4,345	4,405
4,62	5,19	5,31	5,38	*d*	5,50	4,205	4,07	4,10

TABLEAU I (suite).

Refroidissement de 8° à 4°.					Échauffement de 4° à 8°.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				10min.				
5,84	6,68	6,815	6,74	*a*	7,77	7,61	7,645	7,625
5,07	5,885	5,915	5,84	*b*	7,39	7,00	6,95	6,99
4,63	5,23	5,29	5,22	*c*	6,83	6,20	6,105	6,15
4,305	4,59	4,68	4,72	*d*	5,96	5,01	4,935	5,02
				15min.				
5,195	5,81	5,92	5,89	*a*	7,90	7,80	7,825	7,825
4,61	5,19	5,24	5,21	*b*	7,705	7,50	7,49	7,505
4,335	4,75	4,82	4,80	*c*	7,41	7,05	7,01	7,02
4,195	4,345	4,42	4,47	*d*	6,73	6,18	6,13	6,22
				20min.				
4,815	5,28	5,37	5,33	*a*	7,96	7,89	7,925	7,925
4,375	4,81	4,885	4,84	*b*	7,365	7,725	7,72	7,72
4,205	4,51	4,575	4,58	*c*	7,70	7,50	7,46	7,46
4,125	4,225	4,30	4,33	*d*	7,30	6,92	6,90	6,94
				30min.				
4,35	4,705	4,80	4,75	*a*	8,015	7,97	8,01	8,025
4,185	4,415	4,50	4,50	*b*	7,985	7,925	7,92	7,91
4,11	4,265	4,315	4,335	*c*	7,92	7,83	7,81	7,80
4,095	4,125	4,17	4,21	*d*	7,76	7,58	7,59	7,62

L'examen du Tableau I permet de faire tout d'abord les deux constatations suivantes, qui confirment les conclusions du premier Mémoire, et qui ont une portée générale :

1° *Pendant toute la durée du refroidissement et de l'échauffement, la température et, par suite la densité, sont sensiblement uniformes dans toutes les parties d'une même couche horizontale de la masse liquide interne.*

On voit, en effet, que les températures indiquées par les thermomètres placés dans une quelconque des couches horizontales de la *masse interne*, ne diffèrent, entre elles, à un instant donné, que de quelques centièmes de degré. Exceptionnellement seulement ces différences ont dépassé 0°,1. Elles ont atteint 0°,2 à 0°,3 dans les seuls cas suivants : entre B*d* et D*d* aux minutes 1, 2, 3 et 4 du

refroidissement; entre Bb et Db à 2^{min}; entre Bb et Cb à 3^{min}; et entre Bc et Dc aux minutes 3 et 4 de l'échauffement.

2° *Pendant toute la durée du refroidissement et de l'échauffement, les températures marquées par les thermomètres placés dans la masse externe* (thermomètres en A), *sont plus basses pendant le refroidissement et plus élevées pendant l'échauffement que celles marquées par les thermomètres placés au même niveau dans la masse interne* (thermomètres en B, C et D). Le Tableau I fait voir que les différences de température entre A et B, à niveau égal, ont atteint 1°,0 à 1°,7 pendant les deux premières minutes. Elles sont allées ensuite en diminuant.

Il est enfin une autre constatation dont il est question dans le premier Mémoire (p. 258) qui n'est pas mise en évidence par la présente expérience, mais qu'il convient de rappeler ici, car elle a aussi une portée générale :

3° *La température de la masse externe varie progressivement dans une même couche horizontale. Elle augmente pendant le refroidissement et diminue pendant l'échauffement, de l'extérieur vers l'intérieur.* Pendant le refroidissement ce sont les couches verticales du liquide, lesquelles sont en contact avec la paroi du cylindre qui, se refroidissant le plus vite, tombent le plus rapidement. La vitesse de chute va diminuant de l'extérieur vers l'intérieur jusqu'à la limite de la masse interne où le mouvement devient ascensionnel. Pendant l'échauffement c'est l'inverse qui se produit (1).

Le Tableau II fait voir quelles ont été, dans l'expérience I, les *vitesses moyennes du refroidissement et de*

(1) Il ne s'agit ici, bien entendu, que du refroidissement et de l'échauffement se produisant dans les conditions de l'expérience I, c'est-à-dire à des températures toujours *supérieures* à t_m. Alors les molécules les plus froides sont aussi les molécules les plus lourdes, ce qui n'est pas le cas lorsque la température baisse au-dessous de t_m.

...II (suite).

			Échauffement.			
			A.	B.	C.	D.
		3e minute.				
		a	57 ←32—	103	122	118
		b	24 ←33—	22	15	32
		c	13 ←15— (27)	11	0	0
	38	*d*	9 ←16— (15)	3	1	1
		4e minute.				
	5	*a*	9 ←14—	53	49	30
	36	*b*	21 ←38—	48	56	60
	49	*c*	7 ←28— (21)	10	5	12
	39	*d*	2 ←16— (30)	5	3	0
		5e minute.				
9	15	*a*	24 ←15—	38	34	14
38	35	*b*	23 ←35—	57	66	57
41	39	*c*	8 ←30— (14)	14	19	39
36	33	*d*	7 ←18— (16)	3	2	0
		10e minute.				
22	23	*a*	9 ←11—	11	11	15
26	26	*b*	16 ←20—	30	30	29
21	21	*c*	16 ←23—	33	35	35
15	13	*d*	9 ←24—	16	17	18

température. Ces différences de densité sont exprimées en *unités de la sixième décimale*, la densité à 4° étant égale à 1. On n'a pas tenu compte de différences de densité correspondant à des différences de température inférieures à 0°,1 (1).

Voici quelle a été la marche du *refroidissement* dans l'expérience I, telle qu'on peut la déduire des indications des thermomètres (Tableaux I et II). Au moment où le cylindre contenant l'eau à 8°,0, a été plongé dans le bain à 4°,0, la masse d'eau externe, refroidie et rendue plus dense par l'action du bain sur la paroi du cylindre, s'est dirigée vers le bas, et ses parties les plus froides et les plus lourdes ont dû s'étaler en nappe horizontale sur le fond du cylindre. Elles ont ainsi déplacé, *soulevé* pour ainsi dire, la masse d'eau *interne*. On voit, en effet (Tableau I), que de 0 minute à 1 minute, la température de la couche B*d*-D*d* s'est abaissée de 0°,32 en B*d*; de 0°,23 en C*d*; et de 0°,12 en D*d*; tandis que dans les couches plus élevées de la masse *interne*, la température n'a pas varié. Seul, le thermomètre en B*c* a baissé très légèrement (de 0°,015).

A 2 minutes, l'eau de plus en plus froide, et de plus en plus lourde, provenant des parois du cylindre, continuant de se répandre sur le fond, a soulevé progressivement les couches de sa masse interne qui, à 1 minute, se trouvaient à la hauteur *d* environ. Dans leur mouvement ascensionnel, les couches plus froides du fond ont atteint les thermomètres en B*c*, C*c* et D*c* qui ont tous baissé de 0°,2 à 0°,3. Mais en C*b*, D*b*, C*a* et D*a*, la température est demeurée stationnaire comme à 0 minute. Seuls, les thermomètres en B*a* et B*b* ont un peu baissé, l'un de 0°,02, l'autre de 0°,05, ce qui peut être attribué à *des courants en sens*

(1) Les différences de densité ont été déduites de la Table publiée par MM. Thiesen, Scheel et Diesselhorst dans *Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch technischen Reichsanstalt*, t. III, p. 68, Berlin, 1900.

horizontal et oblique entre A et B (1). Ces courants sont motivés par les différences de densité qui existent, à niveau égal, entre la masse externe et la masse interne (*voir* Tableau II).

Cependant, malgré les différences de densité qui, à 2 minutes, ont atteint, entre A*b* et B*b*, 71 unités de la sixième décimale, les courants en sens horizontal entre la masse externe et la masse interne doivent avoir été de peu d'importance au début de l'opération. Ce qui le prouve, c'est que, à niveau égal, la température en B ne diffère jamais beaucoup de celle en C et en D. A la surface supérieure seulement, l'eau soulevée par le mouvement ascensionnel de la masse interne a dû se déverser du côté de la paroi du cylindre, pour remplacer l'eau provenant de la masse externe qui s'est écoulée vers le fond.

A 3 minutes, le mouvement ascendant des couches froides de la masse interne est parvenu jusqu'à B*b*-D*b*, comme le fait voir la baisse des thermomètres placés dans cette couche; et à 4 minutes il a commencé à atteindre les thermomètres en B*a*-D*a* qui ont tous baissé de quelques centièmes. Il semble qu'aux environs de la cinquième minute la circulation de l'eau a fait un tour complet, que l'eau qui, au début, constituait la masse externe représente à ce moment la masse interne, et réciproquement.

Le Tableau II fait voir que, pendant les deux premières minutes, c'est la couche inférieure *d* qui s'est refroidie le plus rapidement. Cette vitesse de refroidissement a augmenté jusqu'à 2 minutes où elle a atteint 1°,3 à 1°,4 par minute. Ensuite, elle a diminué dans la couche *d*, et augmenté par contre dans la couche *c*. A 3 minutes, les vitesses de refroidissement ont été sensiblement égales

(1) Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, les thermomètres en B sont à la limite de la masse interne, en contact pour ainsi dire avec la masse externe.

dans les couches *c* et *d* de la masse interne (environ 0°,55 par minute); et à partir de 3 minutes, le refroidissement a été plus rapide en *c* qu'en *d*. La raison est manifeste. Pendant la première minute (0 minute à 1 minute) toute l'eau de la masse externe est devenue plus froide et plus lourde que la couche inférieure interne B*d*-D*d*. C'est ainsi qu'elle a pu se substituer à cette dernière, et il en est résulté que, pendant la deuxième minute, les thermomètres en B*d*, C*d* et D*d* ont baissé très rapidement. La densité de la couche en B*d*-D*d* ayant ainsi progressivement augmenté, il s'est trouvé qu'à 2 minutes, la densité de la masse externe était supérieure en A*d* seulement à la densité de la couche interne B*d*-D*d*. En A*c* de la masse externe, et en B*d* de la masse interne, les densités étaient sensiblement égales, et en A*b* et A*a* elles étaient inférieures à la densité de la couche B*d*-D*d*. En conséquence, à partir de 2 minutes, l'eau en B*d*-D*d* ne pouvait plus être déplacée par des courants venant de plus haut, mais seulement par des échanges en sens horizontal avec l'eau en A*d*. Alors, l'eau tombant de A*a*, A*b* et A*c*, ne pouvant plus déplacer la couche B*d*-D*d*, s'est intercalée entre cette couche et la couche B*c*-D*c*. De là la baisse rapide des thermomètres en B*c*, C*c* et D*c* à 3 minutes et à 4 minutes, tandis que la vitesse de chute des thermomètres en B*d*, C*d* et D*d* se réduisait au tiers et au quart de ce qu'elle était à 2 minutes. A 3 minutes, la vitesse de refroidissement a été sensiblement égale en B*c*-D*c* et B*d*-D*d*, et, à partir de 4 minutes jusqu'à la fin de l'opération, elle a toujours été plus grande dans toute la couche *c* (masse externe et masse interne) que dans la couche *d*.

Le refroidissement rapide en B*c*-D*c* ayant rendu cette couche toujours plus dense et de plus en plus impénétrable pour les courants froids venant de A*b* et de A*a*, il en est résulté que ces courants se sont portés de plus en plus du côté de la couche B*b*-D*b*, et que la baisse des thermo-

mètres en B*b*, C*b* et D*b* a augmenté progressivement à partir de 3 minutes. Elle doit avoir atteint son maximum peu après 5 minutes, et le Tableau II fait voir qu'à 10 minutes elle était plus grande en B*b*-D*b* qu'en B*c*-D*c*. A 10 minutes, la vitesse de refroidissement dans toute la couche *b* est devenue plus grande que celle en *c*, et elle est demeurée plus grande que cette dernière jusqu'à la fin de l'opération.

C'est aussi vers 10 minutes que la densité de la couche B*b*-D*b* est devenue égale à celle de l'eau en A*a*. Cette dernière, en conséquence, ne pouvant plus pénétrer la couche B*b*-D*b*, a dû se répandre entre B*b*-D*b* et B*a*-D*a*, et provoquer une accélération dans la marche du refroidissement de cette dernière couche. A 15 minutes, la vitesse de refroidissement en B*a*-D*a* est devenue plus grande que celle en B*b*-D*b*, et elle est demeurée dans cet état jusqu'à la fin de l'opération. Pendant ce dernier temps, le froid du bain ne paraît avoir pénétré dans la masse interne que par des courants en sens horizontal ou légèrement oblique.

En résumé, au début de l'opération et jusqu'à 3^{min}, la vitesse de refroidissement a été maximale dans les couches du *fond;* elle allait en diminuant du fond à la surface. A 15^{min}, au contraire, cette vitesse était maximale à la *surface,* et elle allait en diminuant de la surface au fond. Entre temps (de 4^{min} à 15^{min}) la vitesse maximale de refroidissement a passé progressivement des couches du fond à celles de la surface.

L'opération par *échauffement* a été *le renversement de l'opération par refroidissement.* C'est ce qui ressort le mieux de la comparaison des vitesses d'échauffement avec celles de refroidissement (Tableau II). Au début de l'opération l'eau de la masse externe, chauffée et rendue plus légère par son contact avec la paroi du cylindre, au lieu d'aller au fond, comme lors du refroidissement, s'est éle-

vée au contraire, et s'est répandue à la surface de la masse interne. L'eau qui l'a remplacée provenait surtout des couches inférieures de la masse interne, qui s'écoulaient en sens horizontal vers l'extérieur. A celles-ci se sont substituées les couches plus élevées de la masse interne qui tombaient parallèlement à elles-mêmes. Aussi, au début (de 0^{min} à 2^{min}), les thermomètres de la couche supérieure, B*a*-D*a*, ont été les seuls à monter rapidement (Tableau II). Mais à 3^{min}, la température de la couche B*a*-D*a* s'étant élevée au-dessus de la température en A*b* (Tableau I), l'eau provenant du mouvement ascensionnel de la masse externe n'a plus pu s'élever jusqu'à la hauteur *a*. Étant plus chaude et plus légère que la couche B*b*-D*b*, elle s'est répandue entre B*a*-D*a* et B*b*-D*b*. C'est à partir de ce moment (3^{min}) que les vitesses d'échauffement des thermomètres en B*b*, C*b* et D*b* se sont accélérées, tandis que, de 3^{min} à 4^{min}, les vitesses d'échauffement en B*a*, C*a* et D*a* ont été réduites respectivement de moitié, des trois cinquièmes et des trois quarts de leurs valeurs précédentes. A partir de 3^{min}, et jusqu'à la fin de l'opération, la couche supérieure B*a*-D*a* n'a plus pu être échauffée par des courants ascendants, mais seulement par des courants en sens horizontal ou légèrement oblique venant de A*a*.

Pendant la cinquième minute, la vitesse d'échauffement en B*b*-D*b* a atteint son maximum. Peu après la température en B*b*-D*b* s'est élevée au dessus de celle en A*c*. L'eau en A*c*, plus dense que celle en *b*, n'a plus pu monter, et elle s'est répandue entre les couches B*b*-D*b* et B*c*-D*c*. Ce sont alors les thermomètres en B*c*, C*c* et D*c* qui ont monté rapidement, et nous voyons qu'à 10^{min} c'est dans la couche B*c*-D*c* que la vitesse d'échauffement a été la plus grande. Enfin, toujours pour les mêmes raisons, c'est dans la couche B*d*-D*d* qu'à partir de 15^{min} et jusqu'à la fin de l'opération, l'élévation de température a été la plus rapide.

Au début de l'opération et jusqu'à 4^{min}, la vitesse d'échauffement a été maximale dans les couches de la *surface*; elle allait en diminuant de la surface au fond. A 15^{min} elle était maximale dans les couches du *fond* et elle allait en diminuant du fond à la surface. Entre temps la vitesse maximale de l'échauffement a passé progressivement des couches de la surface à celles du fond.

Expérience II. — Étude des courants.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains.....	0°,0	4°,0
» initiales.....	4°,0	0°,0

L'espace entre le fond du cylindre et le couvercle a été entièrement rempli d'eau. A part cela et les changements dans les températures des bains et les températures initiales, les conditions de l'expérience II ont été les mêmes que celles de l'expérience I, et les deux expériences ont été conduites exactement de la même façon. Les Tableaux III et IV résument les résultats.

TABLEAU III. (Expérience II.)

État des thermomètres.

Refroidissement de 4°,0 à 0°,0.					Échauffement de 0°,0 à 4°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				0 *minute.*				
3,93	3,99	4,00	4,00	*a*	0,01	0,02	0,03	0,01
4,00	3,99	3,98	4,00	*b*	0,03	0,00	0,00	0,02
3,99	3,97	3,97	3,99	*c*	0,02	0,00	0,00	0,02
3,99	4,00	4,00	[illegible]	*d*	0,01	0,02	0,00	0,00
				[illegible]*te.*				
2,71	3,98	4,0			1,19	0,04	0,03	0,01
2,90	3,98	3			1,10	0,00	0,00	0,02
3,00	3,95			*c*	1,02	0,01	0,00	0,02
2,99	4,00			*d*	1,53	0,26	0,17	0,17

TABLEAU III. [Expérience II (*suite.*)]

Refroidissement de 1°,0 à 0°,0.					Échauffement de 0°,0 à 4°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				2 *minutes.*				
2,05	3,74	3,90	3,88	*a*	1,33	0,10	0,03	0,01
2,28	3,86	3,97	4,00	*b*	1,56	0,16	0,08	0,07
2,34	3,84	3,96	3,97	*c*	1,75	0,26	0,27	0,28
2,77	3,95	4,00	4,00	*d*	2,80	1,86	1,49	1,51
				3 *minutes.*				
1,53	2,97	2,93	2,84	*a*	1,59	0,15	0,12	0,10
1,98	3,69	3,91	3,94	*b*	1,75	0,34	0,24	0,22
2,15	3,75	3,93	3,97	*c*	2,11	0,83	0,83	0,82
2,69	3,90	3,98	3,99	*d*	3,20	2,21	2,20	2,19
				4 *minutes.*				
1,19	2,20	2,19	2,11	*a*	1,58	0,24	0,25	0,27
1,85	3,44	3,50	3,50	*b*	1,98	0,66	0,60	0,57
2,09	3,68	3,90	3,92	*c*	2,46	1,42	1,38	1,33
2,65	3,87	3,97	3,97	*d*	3,40	2,61	2,53	2,54
				5 *minutes.*				
0,95	1,75	1,70	1,70	*a*	1,74	0,43	0,46	0,49
1,68	2,98	3,00	3,00	*b*	2,20	1,03	0,96	0,94
2,04	3,57	3,70	3,72	*c*	2,70	1,81	1,78	1,73
2,60	3,83	3,95	3,95	*d*	3,52	2,88	2,80	2,79
				10 *minutes.*				
0,39	0,81	0,85	0,78	*a*	2,61	1,67	1,66	1,68
0,86	1,37	1,39	1,39	*b*	3,09	2,35	2,28	2,27
1,38	2,12	2,18	2,16	*c*	3,39	2,87	2,82	2,81
2,20	3,19	3,24	3,19	*d*	3,80	3,19	3,37	3,37
				15 *minutes.*				
0,19	0,46	0,48	0,48	*a*	3,19	2,32	2,38	2,48
0,45	0,72	0,73	0,77	*b*	3,50	2,98	2,90	2,89
0,76	1,17	1,19	1,19	*c*	3,67	3,33	3,27	3,23
1,47	2,09	2,10	2,04	*d*	3,91	3,70	3,61	3,60

TABLEAU III [Expérience II (*suite*)].

Refroidissement de 4°,0 à 0°,0.					Échauffement de 0°,0 à 4°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				20 *minutes.*				
0	0	0	0		0	0	0	0
0,10	0,29	0,30	0,30	*a*	3,49	3,90	3,88	3,94
0,27	0,42	0,43	0,46	*b*	3,70	3,37	3,27	3,22
0,44	0,67	0,69	0,69	*c*	3,79	3,57	3,50	3,47
0,88	1,31	1,30	1,27	*d*	3,94	3,81	3,78	3,75
				30 *minutes.*				
0,07	0,15	0,17	0,18	*a*	3,77	3,42	3,38	3,40
0,10	0,17	0,19	0,21	*b*	3,88	3,69	3,60	3,57
0,17	0,26	0,28	0,29	*c*	3,90	3,77	3,75	3,70
0,33	0,58	0,56	0,53	*d*	4,00	3,92	3,89	3,86

TABLEAU IV. (Expérience II.)

Vitesses moyennes en centièmes de degré par minute.

Refroidissement.					Échauffement.			
B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
			1re *minute.*				
13 ← 1	0	0	*a*	118 → 62	2	0	0
9 ← 1	0	0	*b*	107 → 64	0	0	0
8 ← 2	0	0	*c*	100 → 59	1	0	0
6 ← 0	0	0	*d*	152 → 62	24	17	17
			2e *minute.*				
31 ← 24	10	12	*a*	14 → 70	6	0	0
23 ← 12	1	0	*b*	46 → 73	16	8	5
23 ← 11	1	2	*c*	73 → 74	25	27	26
11 ← 5	0	0	*d*	127 → 24	160	132	134

TABLEAU IV (suite).

Refroidissement.					Échauffement.		
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.
				3e *minute.*			
52	77	97	104	*a*	26	5	9
30	17	6	6	*b*	19	18	16
19	9	3	0	*c*	36	57	56
8	5	2	1	*d*	40	35	71
				4e *minute.*			
34	77	77	73	*a*	−1	9	13
13	25	41	44	*b*	23	32	36
6	7	3	5	*c*	35	59	55
4	3	1	2	*d*	30	40	33
				5e *minute.*			
24	45	49	41	*a*	16	19	21
17	46	50	50	*b*	22	37	36
5	11	20	20	*c*	34	39	40
5	4	2	2	*d*	12	27	27
				10e *minute.*			
11	19	17	18	*a*	17	25	24
16	32	32	32	*b*	18	26	26
13	39	30	31	*c*	14	21	21
8	13	14	15	*d*	8	12	11

rience I, et réciproquement. C'est ce que fait ressortir notamment la comparaison du Tableau IV avec le Tableau II. Il est à retenir seulement que la quantité d'eau employée pour l'expérience II ayant été plus grande, les phases successives de l'expérience II sont un peu *en retard* sur celles correspondantes de l'expérience I.

L'analogie entre le refroidissement de 8° à 4° et l'échauffement de 0° à 4°, d'une part, et l'échauffement de 4° à 8° et le refroidissement de 4° à 0°, d'autre part, est une conséquence de ce que la dilatation de l'eau de 4° à 0° diffère peu de sa dilatation de 4° à 8°. La densité de l'eau à 0° diffère de celle à 8° de moins de une unité de la cinquième décimale.

La marche des thermomètres dans les expériences I et II et, en général, dans toutes les opérations par refroidissement et par échauffement dont il est ici question, *est tantôt accélérée, tantôt retardée.* Il en résulte des *maxima* et des *minima* de vitesse de refroidissement et d'échauffement, qu'il est intéressant de comparer dans les expériences I et II. Dans la plupart de ces cas, les vitesses maximales et minimales de refroidissement de l'expérience I correspondent aux vitesses maximales et minimales d'échauffement de l'expérience II, et réciproquement. L'accord aurait été encore meilleur, sans doute, si la masse d'eau avait été égale dans les deux expériences. Voici, à titre d'exemple, la comparaison des vitesses maximales pour les thermomètres placés dans la couche *d*.

Ces vitesses maximales se sont produites entre la deuxième et la quatrième minute, ou entre la dixième et la quinzième.

Vitesses maximales de refroidissement et d'échauffement dans la couche d.

Désignation des thermomètres.	Refroidissement. Exp. I.	Échauffement. Exp. II.	Échauffement. Exp I.	Refroidissement. Exp. II.
A *d*.....	116	point (1)	15	15
B *d*.....	140	160	5	5
	point	40	23,3	22
C *d*.....	133	132	3	2
			23	23
D *d*.....	134	134	5	point
			24	23

Expérience III. — Étude des courants.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains...	4°,0	12°,0
Températures initiales....	12°,0	4°,0

Comme cette expérience n'a fourni aucun renseignement essentiellement nouveau, je n'en reproduis pas les détails. Les différentes phases des deux opérations se sont succédé exactement dans le même ordre et de la même façon que dans l'expérience I. Il est à remarquer seulement que l'intervalle de température ayant été plus grand, les vitesses de refroidissement et d'échauffement ont été plus grandes, et les vitesses maximales ont été atteintes *plus tôt* que dans l'expérience I, notamment dans la masse externe.

Expérience IV. — Étude des courants. Détermination de t_m.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains...	0°,0	8°,0
Températures initiales....	8°,0	0°,0

Cette expérience participait à la fois des conditions des expériences I et II. L'eau, refroidie et chauffée, devait passer par la température de son maximum de densité. Il était à prévoir que la marche des thermomètres aurait été compliquée; et comme l'expérience devait servir non

(1) Le maximum s'est produit probablement avant la fin de la première minute.

seulement à l'étude des courants, mais aussi à la détermination de la température du maximum de densité de l'eau (t_m), l'état des thermomètres a été relevé quarante fois dans chaque opération, soit toutes les minutes jusqu'à 15 minutes, puis à 20, 25, 30 et 40 minutes.

L'eau distillée a été purifiée d'après les indications de M. Hulett (1) et de MM. Jones et Mackay (2). Sa conductibilité électrique, déterminée par la méthode de Kohlrausch, immédiatement avant et immédiatement après l'expérience, était $1,5.10^{-6}$. Cette eau n'a pas été purgée d'air.

Les Tableaux V et VI résument les résultats. La disposition de ces Tableaux est la même que celle des Tableaux précédents. Les flèches indiquent la direction des courants dus aux différences de densité dans les diverses parties de la masse d'eau. Les petits chiffres placés au-dessus indiquent, en unités de la sixième décimale, quelles sont les différences de densité. Mais, qu'il s'agisse de refroidissement ou d'échauffement, la direction des flèches indique toujours, dans le Tableau VI, *le côté où se dirigent les molécules plus froides*, que ces molécules soient plus lourdes ou plus légères que les molécules plus chaudes qui se meuvent généralement en sens inverse. Comme précédemment, il n'a été placé de flèches qu'entre les points dont la température différait d'au moins 0°,1, et il n'a été tenu compte de différences de densités inférieures à une unité de la sixième décimale, que lorqu'elles pouvaient donner lieu à un courant dirigé dans le sens vertical.

L'examen de la marche des thermomètres donne lieu à une remarque générale. Au moment où l'un quelconque des thermomètres, plongés dans le cylindre d'eau, passe par la température t_m, sa marche, ascendante ou descendante, est très généralement *accélérée*. Pour abréger, j'appelle *saut* d'un thermomètre son passage par la tempé-

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXI, 1896, p. 297.
(2) *Ibid.*, t. XXII, 1897, p. 237.

rature t_m. Dans le Tableau VI la vitesse de chaque thermomètre au moment du saut est marquée par un *astérisque*. Les *vitesses maximales* sont imprimées en italiques.

TABLEAU V. (Expérience IV.)

État des thermomètres.

Refroidissement de 8°,0 à 0°,0.					Echauffement de 0°,0 à 8°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				0 *minute.*				
7,95	7,98	8,03	7,975	*a*	0,01	0,00	0,00	0,01
8,005	7,955	7,98	7,995	*b*	0,00	0,005	0,005	0,00
8,00	7,985	7,975	7,985	*c*	0,00	0,015	0,00	0,00
7,95	7,995	8,01	7,97	*d*	0,01	0,00	0,00	0,00
				1 *minute.*				
5,905	7,94	8,03	7,975	*a*	2,01	0,00	0,00	0,02
6,18	7,905	7,96	7,99	*b*	2,02	0,035	0,005	0,00
5,94	7,935	7,97	7,99	*c*	2,06	0,04	0,00	0,00
5,13	7,125	7,30	7,33	*d*	3,00	0,89	0,655	0,59
				2 *minutes.*				
5,535	7,88	8,03	7,975	*a*	2,28	0,075	0,00	0,02
5,275	7,75	7,91	7,90	*b*	2,85	0,175	0,05	0,065
4,58	7,36	7,21	7,315	*c*	3,555	0,64	0,69	0,685
3,24	5,48	5,775	5,75	*d*	4,775	2,555	2,34	2,255
				3 *minutes.*				
5,255	7,795	7,975	7,88	*a*	2,45	0,165	0,075	0,095
4,74	7,315	7,48	7,42	*b*	3,42	0,605	0,475	0,485
2,97	6,105	6,345	6,385	*c*	5,29	2,50	1,28	1,205
3,03	5,00	5,27	5,315	*d*	4,945	2,97	2,75	2,675
				4 *minutes.*				
4,945	7,52	7,735	7,595	*a*	2,74	0,445	0,265	0,285
4,045	6,71	6,85	6,73	*b*	4,165	1,365	1,275	1,315
2,64	5,485	5,90	6,025	*c*	5,475	2,795	2,16	2,015
2,94	4,78	5,01	5,085	*d*	5,01	3,205	2,995	2,895
				5 *minutes.*				
4,505	7,105	7,315	7,17	*a*	3,125	0,87	0,77	0,79
2,455	5,04	6,365	6,275	*b*	5,74	2,19	1,725	1,775
2,40	5,07	5,57	5,675	*c*	5,675	3,095	2,495	2,40
2,86	4,595	4,87	4,925	*d*	5,08	3,365	3,155	3,065

TABLEAU V. [Expérience IV (suite).]

Refroidissement de 8°,0 à 0°,0.					Échauffement de 0°,0 à 8°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				6 *minutes.*				
3,485	6,635	6,82	6,705	*a*	3,91	1,36	1,285	1,285
2,11	4,535	6,11	6,14	*b*	6,00	3,235	2,385	1,925
2,32	4,79	5,31	5,44	*c*	5,715	3,555	2,75	2,62
2,80	4,475	4,745	4,80	*d*	5,175	3,47	3,26	3,19
				7 *minutes.*				
2,215	6,075	6,55	6,46	*a*	5,31	2,21	1,635	1,645
2,03	4,27	5,81	5,87	*b*	6,10	3,31	2,52	2,125
2,29	4,585	5,14	5,28	*c*	5,795	3,585	2,915	2,76
2,80	4,44	4,69	4,725	*d*	5,23	3,565	3,325	3,285
				8 *minutes.*				
1,94	5,415	6,38	6,15	*a*	5,60	2,99	2,00	1,82
1,955	4,05	5,595	5,615	*b*	6,14	3,75	2,77	2,415
2,265	4,415	4,995	5,17	*c*	5,825	3,68	3,04	2,86
2,77	4,37	4,60	4,655	*d*	5,26	3,63	3,385	3,355
				9 *minutes.*				
1,555	3,50	5,41	4,51	*a*	6,21	5,46	2,80	3,37
1,955	3,96	5,405	5,51	*b*	6,17	4,03	3,095	2,58
2,235	4,325	4,865	5,085	*c*	5,845	3,765	3,14	2,935
2,76	4,315	4,59	4,625	*d*	5,28	3,67	3,41	3,385
				10 *minutes.*				
1,24	2,38	3,31	2,65	*a*	6,72	5,70	4,945	5,27
1,89	3,96	5,26	5,41	*b*	6,24	4,015	3,095	3,005
2,20	4,29	4,78	5,06	*c*	5,86	3,785	3,20	3,005
2,745	4,275	4,555	4,56	*d*	5,285	3,69	3,45	3,415
				11 *minutes.*				
0,995	1,795	2,12	1,83	*a*	7,015	6,29	6,10	6,21
1,795	3,525	4,71	4,165	*b*	6,36	4,59	4,00	4,765
2,19	4,205	4,73	4,98	*c*	5,885	3,845	3,26	3,06
2,725	4,265	4,51	4,555	*d*	5,30	3,725	3,48	3,445
				12 *minutes.*				
0,815	1,47	1,60	1,435	*a*	7,205	6,625	6,60	6,67
1,585	2,76	3,105	2,80	*b*	6,545	5,36	5,13	5,515
2,17	4,145	4,68	4,96	*c*	5,895	3,905	3,31	3,09
2,72	4,235	4,49	4,523	*d*	5,31	3,755	3,495	3,475

TABLEAU V (suite).

Refroidissement de 8°,0 à 0°,0.					Échauffement de 0°,0 à 8°,0.			
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
				13 *minutes.*				
0,705	1,20	1,305	1,22	*a*	7,355	6,865	6,88	6,955
1,405	2,275	2,435	2,245	*b*	6,72	5,845	5,725	5,935
2,15	4,125	4,675	4,88	*c*	5,96	4,12	3,345	3,71
2,705	4,21	4,18	4,495	*d*	5,31	3,775	3,525	3,49
				14 *minutes.*				
0,615	1,02	1,095	1,055	*a*	7,455	7,04	7,075	7,125
1,25	1,945	2,05	1,895	*b*	6,885	6,165	6,09	6,24
2,04	3,62	4,18	3,76	*c*	6,145	4,74	3,85	4,91
2,70	4,175	4,465	4,495	*d*	5,33	3,815	3,555	3,495
				15 *minutes.*				
0,53	0,89	0,895	0,905	*a*	7,535	7,195	7,225	7,275
1,09	1,70	1,775	1,695	*b*	7,06	6,455	6,38	6,495
1,85	3,015	3,64	2,89	*c*	6,355	5,30	4,725	5,47
2,68	4,14	4,46	4,49	*d*	5,36	3,825	3,56	3,50
				20 *minutes.*				
0,285	0,49	0,54	0,54	*a*	7,79	7,605	7,61	7,64
0,61	0,93	0,95	0,89	*b*	7,525	7,22	7,195	7,225
0,995	1,585	1,775	1,505	*c*	7,12	6,60	6,44	6,705
2,265	3,075	3,27	3,23	*d*	5,905	5,21	5,18	5,015
				25 *minutes.*				
0,17	0,285	0,30	0,37	*a*	7,91	7,78	7,83	7,825
0,31	0,53	0,555	0,52	*b*	7,785	7,585	7,575	7,585
0,555	0,915	1,105	0,835	*c*	7,55	7,24	7,15	7,28
1,295	1,71	1,71	1,78	*d*	6,90	6,515	6,18	6,41
				30 *minutes.*				
0,10	0,185	0,195	0,27	*a*	7,965	7,875	7,98	7,93
0,18	0,33	0,37	0,325	*b*	7,88	7,765	7,76	7,75
0,325	0,565	0,575	0,265	*c*	7,735	7,56	7,51	7,585
0,745	1,01	1,005	1,075	*d*	7,575	7,12	7,125	7,09
				40 *minutes.*				
0,06	0,095	0,10	0,165	*a*	8,04	7,955	8,01	8,025
0,05	0,16	0,18	0,145	*b*	7,96	7,935	7,925	7,91
0,145	0,255	0,26	0,245	*c*	7,915	7,875	7,84	7,825
0,295	0,43	0,425	0,445	*d*	7,825	7,645	7,65	7,675

TABLEAU VI. (Expérience IV.)

Vitesses moyennes en centièmes de degré par minute.

Refroidissement.					Échauffement.		
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.
				1re minute.			
204,5	4	0	0	*a*	200	0	0
182,5	5	2	0,5	*b*	202	3	0
206	5	0,5	−0,5	*c*	206	2,5	0
282	87	71	64	*d*	**299**	89	65,5
				2e minute.			
37	6	0	0	*a*	27	7,5	0
90,5	15,5	5	9	*b*	83	14	4,5
136	57,5	76	67,5	*c*	149,5	60	**69**
189	**164,5**	**152,5**	**158**	*d*	177,5	**166,5**	**168,5**
				3e minute.			
28	8,5	5,5	9,5	*a*	17	9	7,5
53,5	43,5	43	48	*b*	57	43	42,5
161	**125,5**	**86,5**	**98**	*c*	**173**	**186**	59
21	48	50,5	43,5	*d*	17	41,5	41
				4e minute.			
31	27,5	24	28,5	*a*	29	28	19
69,5	60,5	**63**	**69**	*b*	74,5	76	**80**
33	62	44,5	36	*c*	18,5	29,5	88
9	22	26	23	*d*	6,5	23,5	24,5

TABLEAU VI (suite).

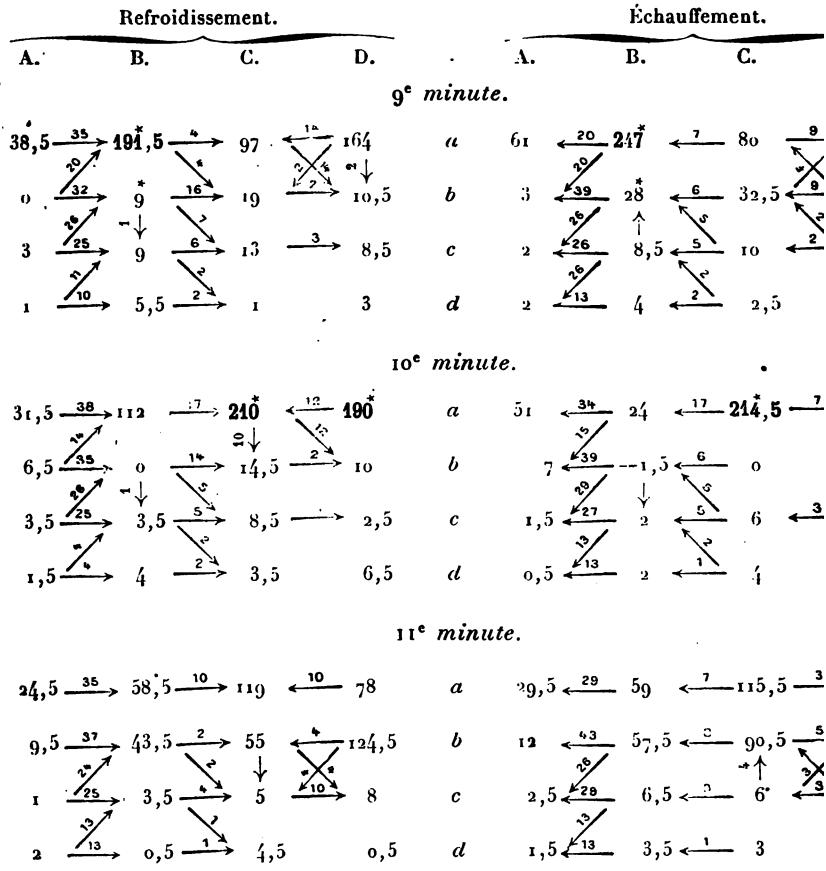


TABLEAU VI (suite).

Refroidissement.					Échauffement.		
A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.
			25e *minute.*				
2,3 —6→	4,1	4,8	3,4	*a*	2,4 ←6—	3,5	3,8
6,0 —2→	8,0	7,9	7,4	*b*	5,2 ←11—	7,3	7,6
8,8 —16→	13,4 —10→	13,4 ←15—	13,4	*c*	8,6 ←15—	12,8	14,2 ←5—
19,4 —17→	27,3	31,2	29,0	*d*	19,9 ←17—	26,1	26,0
			30e *minute.*				
1,4	2,0	2,1	2,0	*a*	1,1	1,9 —6→	3,0
2,6 —6→	4,0	3,7	3,9	*b*	1,9 ←6—	3,6	3,7
4,6 —18→	7,0	10,0 ←18—	11,4	*c*	3,5 ←6—	6,4	7,2
11,0 —16→	14,0	14,1	14,1	*d*	13,3 ←11—	12,1	12,7
			40e *minute.*				
0,4	0,9	1,0	1,0	*a*	0,7	0,8	0,3
1,3 —7→	1,7	1,9	1,8	*b*	0,8	1,7	1,7
1,8 —6→	3,1	0,2	0,2	*c*	1,8	3,2	3,3
4,5 —6→	5,8	5,8	6,5	*d*	2,5 ←11—	5,3	5,3

Voici, d'après les Tableaux V et VI, quelle a été la marche du *refroidissement*.

1re *minute.*

Comme dans l'expérience I, l'eau de la masse externe, en contact immédiat avec la paroi du cylindre, rendue plus dense par le refroidissement, s'est écoulée vers le fond du cylindre, faisant baisser rapidement les thermo-

mètres de la masse externe. Elle s'est répandue ensuite sur le fond du cylindre où elle a provoqué aussitôt une baisse chez les thermomètres de la couche inférieure *d*. Le Tableau VI fait voir, en effet, que, pendant la 1re minute, les thermomètres placés dans les couches *a*, *b*, *c* de la masse externe ont baissé de 2° environ, et que le thermomètre en A*d*, le plus rapproché du fond, a baissé de 2°,8. Dans la masse interne, les thermomètres de la couche inférieure *d* ont seuls baissé notablement : B*d* de 0°,87, C*d* de 0°,71 et D*d* de 0°,64. Les neuf autres thermomètres de la masse interne sont demeurés stationnaires ou à peu près. Seuls les thermomètres en B*a*, B*b* et B*c*, les plus rapprochés de la masse externe, ont baissé de $\frac{4}{100}$ ou $\frac{5}{100}$ de degré. Les différences de densité, entre la masse externe et la masse interne, ont bien dû donner naissance à des courants d'eau froide dirigés dans le sens des flèches (Tableau VI), de l'extérieur vers l'intérieur; mais ces courants ont dû être relativement faibles, sans quoi la baisse thermométrique en B*a*, B*b* et B*c* se serait effectuée beaucoup plus rapidement. La plus grande partie de l'eau refroidie est descendue le long des parois du cylindre et s'est répandue sur le fond, soulevant la masse interne comme dans l'expérience I.

2e minute.

Le mouvement descensionnel dans les thermomètres de la masse externe s'est continué de façon rapide, quoique moins accentué que pendant la 1re minute, car la différence entre leur température et celle du bain avait, entre temps, beaucoup diminué. Dans la masse interne, la vitesse de refroidissement de la couche *d* a augmenté; et l'eau qui se trouvait en *d* à 1 minute, ayant été soulevée par l'eau plus froide et plus dense, arrivée de A*d* pendant la 2e minute, a atteint les thermomètres de la

couche $Bc - Dc$, qui ont baissé, en conséquence, de quelques dixièmes. Quant à l'eau près de la surface de la masse interne, elle a dû s'écouler du côté des parois du cylindre, comme dans l'expérience I. On comprend, dès lors, pourquoi le thermomètre en Aa, qui baissait aussi vite que ceux en Ab et en Ac, pendant la 1re minute, a ralenti son mouvement pendant la 2e minute : c'est que, tout en subissant le refroidissement par la paroi du cylindre, il recevait le courant d'eau chaude provenant des couches supérieures de la masse interne. Pour la même raison, le thermomètre en Ab a baissé plus lentement que celui en Ac.

Pendant la 2e minute, le thermomètre en Ad a fait son *saut*, c'est-à-dire qu'il est tombé au-dessous de t_m (4°). A partir de ce moment, le refroidissement a rendu l'eau en Ad toujours plus *légère*, au lieu de la rendre plus lourde, comme auparavant. A 2 minutes la densité de l'eau en Ad était déjà un peu inférieure à celle de l'eau en Ac ; elle devait donc tendre à ce moment à *remonter*, au lieu de s'étendre horizontalement sur le fond du cylindre.

3e *minute*.

A 3 minutes, malgré les différences de température, la densité était sensiblement la même en Ac et dans toute la couche inférieure d, externe et interne. En outre, elle était plus grande en Ac et en d que dans toutes les couches supérieures. L'eau froide descendant le long des parois du cylindre, n'étant pas plus dense que celle de la couche d, n'a plus pu pénétrer cette dernière, et a dû se répandre au-dessus, dans la couche moins dense $Bc - Dc$, refoulant celle-ci vers le haut. Il en est résulté un accroissement considérable de la vitesse de refroidissement dans toute la couche c, ainsi que dans toutes les couches internes $Bb - Db$ et $Ba - Da$, et un ralentissement plus considé-

rable encore de la vitesse de refroidissement dans toute la couche d (*cf.* Tableau VI). A partir de ce moment, jusque vers la 20ᵉ minute, le refroidissement de la couche d n'a pu s'effectuer que sous l'action des courants essentiellement horizontaux venant de la partie inférieure de la paroi du cylindre voisine de Ad.

Pendant la 3ᵉ minute, le thermomètre en Ac a fait son saut; la densité de l'eau, en cette partie de la masse externe, est tombée au-dessous de celle de l'eau en Ab, et il a dû en résulter un courant froid ascendant entre Ac et Ab qui a persisté pendant toute la minute suivante.

4ᵉ minute.

Pendant la 4ᵉ minute, il s'est passé dans la couche c ce qui s'était passé dans la couche d pendant la minute précédente. A 3 minutes, la partie externe de la couche c était plus dense que la partie interne. Mais, comme la température était *au-dessous* de t_m dans la partie externe, et *au-dessus* de t_m dans la partie interne, le refroidissement égalisait la densité, petit à petit, dans les deux parties de la couche. Il en est résulté, comme pour la couche d pendant la 3ᵉ minute, un ralentissement considérable de la vitesse de refroidissement dans la couche c, et un accroissement de cette vitesse dans les couches supérieures b et a.

Entre temps, dans la couche d, la densité augmentait toujours dans la partie interne, et diminuait de même dans la partie externe. Le courant, entre Ad et Bd, devait marcher à 1 minute, comme nous l'avons dit, de l'extérieur vers l'intérieur. A 2 minutes, il marchait dans le même sens, mais il avait diminué d'intensité. A 3 minutes, il a dû cesser tout à fait, la densité en Bd étant devenue égale à celle en Ad. A 4 minutes, la densité en Bd, étant devenue un peu plus grande que celle en Ad,

un courant chaud, allant de B*d* en A*d*, a dû prendre naissance. Ce courant a dû se croiser avec un courant froid, marchant en sens inverse de B*d* vers A*d*. En effet, l'eau, qui se refroidissait en A*d*, et que le courant chaud venant de B*d* tendait à déplacer, ne pouvait se diriger ni vers A*c*, ni vers B*c*, à cause de sa trop grande densité. Elle n'a pu se diriger que vers B*d*.

5e *minute.*

Jusqu'à 4 minutes, la température était demeurée à peu près égale dans toutes les parties d'une même couche de la masse interne, comme dans l'expérience I. Les thermomètres en B baissaient cependant un peu plus vite que ceux en C et en D. Mais, pendant la 5e minute, le thermomètre en B*d* s'est mis à baisser très rapidement, de sorte qu'à 5 minutes, il était 1°,3 plus bas que son voisin le thermomètre en C*b*. Cette particularité n'était pas accidentelle, car le Tableau VI fait voir qu'elle s'est reproduite, en sens inverse, pendant la 5e minute de l'échauffement. En voici, je crois, l'explication. Pendant les premières minutes du refroidissement, l'eau était, à hauteur égale, plus froide et plus dense en A qu'en B. Nous avons admis que ces différences de densité devaient donner naissance à des courants froids marchant horizontalement et descendant obliquement de A vers B. On peut attribuer à ces courants le fait que les thermomètres baissaient, en général, un peu plus vite en B qu'en C et en D. Mais, à partir de la 2e minute, la densité a diminué progressivement dans les couches inférieures *d* et *c* de la masse externe, tandis qu'elle augmentait dans toute la masse interne. La densité en B*d* est ainsi devenue, à 3 minutes, égale à celle en A*c*, et le courant froid, descendant de A*c* en B*d*, a dû cesser à ce moment. En même temps, les autres courants horizontaux et obliques, entre A et B, diminuaient d'intensité. A 5 minutes, la densité est

devenue plus faible en A*c* et en A*d* qu'en B*b* et en B*c*. L'eau plus chaude, en ces derniers points, a dû tendre alors à descendre obliquement *vers l'extérieur*, tandis que l'eau plus froide, en A*d* et en A*c*, tendait à monter obliquement vers B*c* et B*b*. C'est à cette dernière cause que l'on peut attribuer la chute plus rapide, à 5 minutes, de la température en B*b*. Par contre, la baisse moins accentuée, en C*b* et en D*b*, doit être attribuée uniquement, comme nous l'avons dit précédemment, aux couches d'eau froide soulevées parallèlement à elles-mêmes de *c* en *b*.

Le saut du thermomètre en A*b* a eu lieu pendant la 5ᵉ minute. La chute subite de la température en ce point peut être attribuée au courant froid ascendant de A*c* en A*b*, qui avait dû prendre naissance à 3 minutes déjà et qui avait augmenté d'intensité pendant la 4ᵉ minute.

6ᵉ *minute.*

La chute de température en A*b*, pendant la 5ᵉ minute, a rendu l'eau plus légère en A*b* qu'en A*a* : d'où la naissance d'un courant froid ascendant qui a provoqué le saut du thermomètre en A*a* pendant la 6ᵉ minute, et qui a mis fin au courant froid descendant obliquement de A*a* en B*b*. Les couches de la masse interne, continuant de monter parallèlement à elles-mêmes, la vitesse de refroidissement a augmenté en B*a* — D*a*, tandis qu'elle diminuait dans les couches inférieures. Sous l'influence du courant froid, montant de A*c* en B*b*, le thermomètre en B*b* a baissé plus vite que les autres thermomètres de la couche *b*.

7ᵉ et 8ᵉ *minutes.*

Pendant les 7ᵉ et 8ᵉ minutes la température de la masse externe a été partout *inférieure* à t_m, tandis que, dans la masse interne, elle lui était partout *supérieure*. Le refroi-

dissement diminuait, en conséquence, la densité de la masse externe, et augmentait celle de la masse interne. Il en est résulté que la transformation des courants froids, *descendant* obliquement de A vers B, en courants froids, *montant* de A vers B (transformation commencée déjà pendant la 3e minute par la cessation du courant de Ac vers B*d*), s'est terminée pendant la 8e minute par la naissance d'un courant froid montant de A*b* vers B*a*. C'est à ce courant que l'on peut attribuer l'accroissement de la vitesse de refroidissement en B*a*, alors qu'en C*a* et en D*a* cette vitesse diminuait. Ce même courant a provoqué le saut du thermomètre en B*a* pendant la 9e minute.

9e *minute.*

Saut des thermomètres en B*a* et en B*b*, les premiers de la masse interne. A partir de ce moment, la marche du refroidissement a été tout à fait analogue à celle du refroidissement dans l'expérience II. La vitesse de refroidissement a été maximale dans les couches supérieures d'abord, puis la vitesse maximale a passé progressivement des couches supérieures aux couches du fond. Comme dans l'expérience II, l'eau de la masse externe, rendue plus légère par le refroidissement, s'est élevée le long des parois du cylindre et s'est répandue sur la surface de la masse interne. Elle a été remplacée, en majeure partie, par l'eau plus chaude et plus lourde s'écoulant des couches profondes de la masse interne de l'intérieur vers l'extérieur. Elle a aussi été remplacée en partie par les courants chauds descendant obliquement de B. La température était plus basse et l'eau plus lourde en B qu'en C et en D, à cause des courants froids montant de A vers B.

10e *minute.*

Saut des thermomètres en C*a* et D*a*.

11e *minute.*

L'eau en B*a* se refroidissant plus vite que celle en A*b*, la température et la densité sont devenues égales en ces deux points à 11 minutes. En conséquence, le courant ascendant de A*b* en B*a* a cessé. A partir de ce moment, l'eau froide montant de la masse externe n'a plus pu pénétrer la couche B*a* — D*a* devenue plus légère qu'elle, et elle a dû se diriger du côté de la couche B*b* — D*b*. De là, ralentissement de la vitesse de refroidissement dans la couche *a*, et accélération de cette vitesse dans la couche *b*.

12e *minute.*

L'accélération de la vitesse de refroidissement en *b* provoque le saut des thermomètres en C*b* et en D*b*.

13e et 14e *minutes.*

Pendant la 13e minute, la température en B*b* devient sensiblement égale à celle en A*c*. Le courant de A*c* en B*c* cesse. Le courant montant verticalement en A ne pouvant plus pénétrer dans la couche B*b* — D*b* se tourne du côté de la couche B*c* — D*c*, d'où accélération de la vitesse de refroidissement dans cette dernière couche pendant la 14e minute, et diminution de cette vitesse dans la couche B*b* — D*b*. Saut des thermomètres en B*c* et en D*c*.

15e *minute.*

La vitesse de refroidissement continue d'augmenter dans la couche *c* et de diminuer en B*b* — D*b*. Elle ne se modifie guère en *a* et en *d*. Saut du thermomètre en C*c*.

20e *minute.*

La température en B*c* est tombée au-dessous de celle en A*d*. Le courant de A*d* en B*c* a cessé. En conséquence, la vitesse de refroidissement diminue dans la couche *c* et augmente dans la couche *d*. Saut des thermomètres en B*d*, C*d* et D*d*.

25e, 30e et 40e *minutes.*

La fin de l'opération est tout à fait semblable à celle du refroidissement dans l'expérience II.

L'opération par *échauffement* s'est passée exactement comme l'opération par refroidissement, avec l'unique différence que *les courants ont toujours et partout marché en sens contraire.* Il suffit d'un coup d'œil jeté sur le Tableau VI pour s'en convaincre. A part quelques exceptions peu nombreuses et peu importantes, les différentes phases du refroidissement se sont reproduites dans l'opération par échauffement dans le même ordre et dans les mêmes intervalles de temps. C'est ce que fait ressortir le Tableau VII.

TABLEAU VII. (Expérience IV.)

Comparaison de la marche du refroidissement avec celle de l'échauffem

Temps en minutes.	Ordre dans lequel se sont succédé les sauts des thermomètres.		Ordre dans lequel se sont succédé les vitesses maximales de refroidissement et d'échauffemeu	
	Refroidissement.	Échauffement.	Refroidissement.	Échauffement.
1....	»	»	A*d*	A*d*
2....	A*d*	A*d*	B*d*, C*d*, D*d*	B*d*, C*d*, D*d*, C*c*,
3....	A*c*	A*c*	C*c*, D*c*, A*c*, B*c*	A*c*, B*c*
4....	»	A*b*	C*b*, D*b*	C*b*, D*b*
5....	A*b*	»	A*b*, B*b*	A*b*, D*a*
6....	A*a*	»	D*a*, C*a*	B*b*, C*a*
7....	»	A*a*	A*a*, D*b*	A*a*
8....	»	»	»	D*b*
9....	B*a*, B*b*	B*a*, B*b*	B*a*	B*a*
10....	C*a*, D*a*	C*a*, D*a*	C*a*, D*a*	C*a*, D*a*
11....	»	D*b*	»	D*b*
12....	D*b*, C*b*	C*b*	D*b*, A*b*, B*b*, C*d*	A*b*, B*b*, C*b*
13....	»	B*c*	»	»
14....	B*c*, D*c*	D*c*	D*c*	D*c*, B*c*
15....	C*c*	C*c*	B*c*, C*c*	C*c*
20....	B*d*, C*d*, D*d*	B*d*, C*d*, D*d*	B*d*, C*d*, D*d*	B*d*, C*d*, D*d*

SECONDE PARTIE.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DU MAXIMUM DE DENSITÉ DE L'EAU ET DES SOLUTIONS AQUEUSES.

Désignons par t_m la température du maximum de densité ; par I_r la *température initiale* de l'eau, ou de la solution aqueuse, soumise au refroidissement ; par I_e sa température initiale lorsqu'elle est soumise à l'échauffement. Désignons aussi par B_r et B_e les *températures des bains* froid et chaud. Toutes les fois que les températures initiales et les températures des bains sont choisies de manière à remplir les conditions suivantes :

$$I_r - t_m = I_e + t_m,$$
$$B_r + t_m = B_e - t_m,$$

l'expérience apprend que les différentes phases des deux opérations par refroidissement et par échauffement se succèdent dans le même ordre, et dans les mêmes intervalles de temps : d'une manière générale, elles se correspondent parfaitement (¹).

Si l'on représente la marche des différents thermomètres par des courbes, en prenant, par exemple, les *temps* comme abscisses, et les *températures* comme ordonnées, on obtient deux systèmes de courbes représentant chacun une des deux opérations. Ces deux systèmes de courbes sont l'image renversée l'un de l'autre. Ils ont comme axe de symétrie la parallèle à l'axe des temps qui a pour ordonnée t_m.

Au moyen d'opérations conduites comme celles de l'expérience IV, on peut déterminer t_m avec une très

(¹) Il n'est pas indispensable, pour avoir une bonne détermination de t_m, que ces conditions soient remplies *rigoureusement*. (*Voir* plus loin les expériences VII et VIII.) Mais il faut qu'il y ait un intervalle de 1°,5 au moins entre t_m et les températures initiales, et un intervalle de 2° au moins entre t_m et les températures des bains.

grande exactitude si l'on connaît déjà cette valeur en première approximation. On choisit les températures I_r, I_e, B_r et B_e, de manière à remplir les conditions ci-dessus, et, les opérations terminées, on construit les deux systèmes de courbes qui représentent la marche des thermomètres. Si ces deux systèmes de courbes paraissent symétriques l'un par rapport à l'autre, on cherche la position de la parallèle à l'axe des temps qui remplit le mieux l'office d'axe de symétrie. L'ordonnée de cette parallèle donne la valeur probable de t_m. L'aspect général du graphique permet de juger si les températures des bains et les températures initiales ont été convenablement choisies (¹).

C'est au moyen des *températures auxquelles les courbes se coupent*, ou des *croisements*, que l'on détermine le plus sûrement la position de l'axe de symétrie. On joint par des lignes droites, et non par des courbes proprement dites, les sommets des ordonnées déterminées par l'expérience. On évite ainsi tout arbitraire dans le tracé des courbes, qui deviennent des lignes brisées, et l'on facilite la détermination de leurs points d'intersection.

Si l'expérience a été bien conduite, les courbes ne se couperont qu'*une fois* au refroidissement, et *une fois* à l'échauffement. Certaines courbes ne se rencontrent pas du tout. Il ne faut pas tenir compte de croisements qui se produisent quelquefois tout au début et tout à la fin des opérations. Les premiers proviennent de ce que la température n'était pas rigoureusement la même dans toutes les parties de la masse d'eau au moment où le cylindre a été plongé dans le bain. Les seconds sont dus à des *retards*, ou autres petites irrégularités dans la marche des thermomètres. Les uns et les autres se produisent du reste dans de mauvaises conditions au point de vue de l'*intersection*,

(¹) La figure 1, p. 264 du premier Mémoire, reproduit l'aspect général des courbes qui représentent la marche de thermomètres placés dans la masse *interne*.

c'est-à-dire à des moments où les courbes, marchant presque parallèlement, se coupent sous des angles très aigus.

Les croisements de deux courbes, au refroidissement et à l'échauffement, doivent être à égale distance de l'axe de symétrie. La moyenne des ordonnées de ces points constitue *une valeur particulière de* t_m. La moyenne de toutes les valeurs particulières de t_m constitue *le résultat de l'expérience.*

Les conditions dans lesquelles deux courbes se coupent peuvent être plus ou moins bonnes, et donner en conséquence des valeurs particulières de t_m dont l'exactitude est beaucoup plus grande dans certains cas que dans d'autres. Ainsi, plus l'angle sous lequel deux courbes se coupent se rapproche d'un angle droit, plus la valeur particulière de t_m déduite de cette intersection offre, toutes choses égales d'ailleurs, de probabilité d'exactitude. Mais la condition essentielle d'un bon croisement est que la marche de l'*un* des thermomètres ait été *lente* au moment de l'intersection des courbes. Alors, la courbe qui figure la marche de ce thermomètre est presque parallèle à l'axe des temps, et l'ordonnée du point d'intersection est facile à déterminer, même si les deux courbes se coupent sous un angle très aigu.

Dans le Tableau VIII sont consignés tous les croisements qui se sont produits pendant l'expérience IV. Les désignations des thermomètres qui au moment des croisements marchaient le plus lentement sont imprimées en italiques. v_r et v_e désignent les vitesses moyennes de refroidissement et d'échauffement de ces thermomètres pendant les minutes où se sont produits les croisements. Les valeurs particulières correspondantes de t_m sont, en général, d'autant plus exactes que les sommes $v_r + v_e$ sont plus petites. Les désignations des thermomètres sont rangées par ordre alphabétique.

TABLEAU VIII. — (Expérience III.)

Croisement des courbes.

Désignation des thermomètres.	Minute du croisement au réf^{t}.	Minute du croisement à l'éch^{t}.	Sommes des vitesses $v_r + v_e$.	Températures auxquelles les courbes se coupent au réf^{t}. t_r.	Températures auxquelles les courbes se coupent à l'éch^{t}. t_e.	Valeurs particulières de t_m $\frac{t_r + t_e}{2}$.
				°	°	°
A*a*, A*b*..	8^{e}	9^{e}	10,5	1,962	6,168	4,065
A*a*, A*c*..	7^{e}	9^{e}	5	2,307	5,832	4,070
A*a*, A*d*.	7^{e}	7^{e}	5,5	2,800	5,228	4,014
A*b*, A*c*.	6^{e}	5^{e}	28	2,384	5,668	4,026
A*b*, A*d*.	5^{e}	5^{e}	15	2,882	5,049	3,965
A*b*, B*a*.	11^{e}	12^{e}	28	1,795	6,444	4,120
A*b*, C*a*.	13^{e}	12^{e}	36,5	1,567	6,511	4,039
A*b*, D*a*.	12^{e}	12^{e}	39,5	1,757	6,461	4,109
A*c*, A*d*.	3^{e}	3^{e}	38	3,039	4,827	3,933
A*c*, B*a*.	11^{e}	11^{e}	3,5	2,193	5,867	4,030
A*c*, B*b*.	14^{e}	14^{e}	29,5	2,088	6,118	4,103
A*c*, C*a*.	11^{e}	11^{e}	3,5	2,191	5,880	4,035
A*c*, C*b*.	15^{e}	15^{e}	40	2,015	6,291	4,153
A*c*, D*a*.	11^{e}	11^{e}	3,5	2,195	5,877	4,036
A*c*, D*b*.	14^{e}	14^{e}	32	2,107	6,080	4,094
A*d*, B*a*.	10^{e}	9^{e}	3,5	2,749	5,278	4,013
A*d*, B*b*.	13^{e}	12^{e}	2,5	2,704	5,307	4,006
A*d*, B*c*.	20^{e}	20^{e}	19,2	2,542	5,724	4,133
A*d*, C*a*.	11^{e}	11^{e}	3,5	2,735	5,290	4,012
A*d*, C*b*.	13^{e}	13^{e}	1,5	2,711	5,310	4,011
A*d*, D*a*.	10^{e}	11^{e}	3	2,750	5,286	4,018
A*d*, D*b*.	13^{e}	13^{e}	1,5	2,718	5,310	4,014
B*a*, B*b*.	9^{e}	9^{e}	37	3,977	3,851	3,914
B*a*, B*c*.	9^{e}	9^{e}	17,5	4,368	3,706	4,037
B*a*, B*d*.	9^{e}	9^{e}	9,5	4,339	3,641	3,990
B*a*, C*b*.	8^{e}	8^{e}	46,5	5,680	2,660	4,170
B*a*, C*c*.	9^{e}	9^{e}	23	4,965	3,043	4,004
B*a*, C*d*.	9^{e}	9^{e}	3,5	4,593	3,389	3,991
B*a*, D*b*.	8^{e}	7^{e}	45,5	5,742	2,102	3,922
B*a*, D*c*.	9^{e}	9^{e}	19,5	5,204	2,841	4,022
B*a*, D*d*.	9^{e}	9^{e}	6	4,643	3,360	4,002

Désignation des thermomètres.	Minute du croisement au réf.	Minute du croisement à l'éch^{l}.	Sommes des vitesses $v_r + v_e$.	Températures auxquelles les courbes se coupent au réf. t_r.	Températures auxquelles les courbes se coupent à l'éch^{l}. t_e.	Valeurs particulières de t_m $\frac{t_r + t_e}{2}$.
				°	°	°
B*b*, B*c*.	8^{e}	8^{e}	51	5,079	3,659	4,369
B*b*, B*d*.	7^{e}	8^{e}	9,5	4,466	3,610	4,038
B*b*, C*a*.	10^{e}	10^{e}	12	3,960	4,022	3,991
B*b*, C*c*.	5^{e}	6^{e}	58,5	5,700	2,592	4,146
B*b*. C*d*.	6^{e}	8^{e}	18,5	4,811	3,329	4,070
B*b*, D*a*.	10^{e}	10^{e}	—1,5	3,960	4,025	3,992
B*b*, D*b*.	13^{e}	11^{e}	106	2,465	4,507	3,486
B*b*, D*c*.	5^{e}	6^{e}	57	5,843	2,454	4,149
B*b*, D*d*.	6^{e}	6^{e}	25	4,885	3,183	4,034
B*c*, B*d*.	11^{e}	7^{e}	10,5	4,273	3,551	3,912
B*c*, C*a*.	10^{e}	10^{e}	5,5	4,305	3,775	4,040
B*c*, C*b*.	12^{e}	11^{e}	11,5	4,188	3,780	3,984
B*c*, C*d*.	7^{e}	6^{e}	16	4,727	3,195	3,961
B*c*, D*a*.	10^{e}	10^{e}	5,5	4,323	3,769	4,046
B*c*, D*b*.	11^{e}	11^{e}	14	4,210	3,774	3,992
B*c*, D*c*.	15^{e}	14^{e}	122,5	3,297	4,562	3,929
B*c*, D*d*.	6^{e}	5^{e}	29,5	4,808	3,025	3,917
B*d*, C*a*.	10^{e}	10^{e}	6,5	4,284	3,680	3,982
B*d*, C*b*.	12^{e}	11^{e}	6,5	4,255	3,713	3,984
B*d*, C*c*.	15^{e}	14^{e}	7,5	4,145	3,791	3,968
B*d*, D*a*.	10^{e}	10^{e}	6,5	4,312	3,673	3,992
B*d*, D*b*.	11^{e}	11^{e}	4,5	4,266	3,702	3,984
B*d*, D*c*.	14^{e}	14^{e}	7,5	4,187	3,777	3,982
C*a*, C*b*.	10^{e}	10^{e}	14,5	5,404	3,095	4,250
C*a*, C*c*.	10^{e}	10^{e}	15	4,840	3,150	3,995
C*a*, C*d*.	10^{e}	10^{e}	7,5	4,576	3,422	3,999
C*a*, D*b*.	9^{e}	9^{e}	27	5,529	2,523	4,026
C*a*, D*c*.	10^{e}	10^{e}	9,5	5,080	2,950	4,015
C*a*, D*d*.	10^{e}	10^{e}	9,5	4,600	3,392	3,996
C*b*, C*c*.	11^{e}	11^{e}	11	4,731	3,207	3,969
C*b*, C*d*.	12^{e}	11^{e}	5	4,552	3,461	4,006
C*b*, D*a*.	9^{e}	9^{e}	51,5	5,521	3,023	4,272
C*b*, D*b*.	11^{e}	11^{e}	145,5	5,141	3,307	4,224
C*b*, D*c*.	11^{e}	9^{e}	15,5	5,025	2,888	3,957

Désignation des thermomètres.	Minute du croisement au refr.	Minute du croisement à l'échr.	Sommes des vitesses $v_r + v_e$.	Températures auxquelles les courbes se coupent au refr. t_r.	Températures auxquelles les courbes se coupent à l'échr. t_e.	Valeurs particulières de t_m $\frac{t_r + t_e}{2}$.
				°	°	°
C*b*, D*d*.	12e	11e	6	4,552	3,425	3,988
C*c*, C*d*.	15e	14e	3,5	4,465	3,537	4,001
C*c*, D*a*.	9e	9e	23	4,896	3,124	4,010
C*c*, D*b*.	11e	10e	11	4,752	3,205	3,979
C*c*, D*c*.	14e	13e	23	4,632	3,322	3,977
C*c*, D*d*.	14e	14e	0,5	4,495	3,491	3,993
C*d*, D*a*.	9e	9e	5	4,591	3,411	4,001
C*d*, D*b*.	11e	11e	7,5	4,520	3,458	3,989
C*d*, D*c*.	14e	13e	4,5	4,475	3,515	3,995
D*a*, D*b*.	9e	9e	27	5,578	2,486	4,032
D*a*, D*c*.	9e	9e	16	5,116	2,914	4,015
D*a*, D*d*.	9e	10e	6	4,630	3,386	4,004
D*b*, D*c*.	11e	10e	13,5	5,035	3,005	4,020
D*b*, D*d*.	11e	11e	3,5	4,557	3,427	3,992
D*c*, D*d*.	14e	13e	1,5	4,495	3,483	3,989

Sur les cent vingt croisements qui étaient possibles, *a priori*, il s'en est produit quatre-vingts au refroidissement comme à l'échauffement. La moyenne des quatre-vingts valeurs particulières de t_m, qui en découlent, et qui sont comprises entre 3°,486 (B*b*, D*b*) et 4°,369 (B*b*, B*c*), est 4°,021. Mais, sur ces quatre-vingts valeurs, il y en a de manifestement mauvaises qui doivent être rejetées :

Ainsi, celles déduites des croisements (B*b*, D*b*), (B*c*, D*c*), (C*b*, D*b*), pour lesquels la somme des vitesses $v_r + v_e$ dépasse 1° par minute.

Si l'on écarte les croisements pour lesquels $v_r + v_e$ dépasse 0°,20 ou 0°,10, on trouve :

55 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,912 (B*c*, B*d*) et 4°,250 (C*a*, C*b*), pour lesquelles $v_r + v_e \leq 0°20$, et dont la moyenne est 4°,010;

37 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,968 (Bd, Cc) et 4°,070 (Aa, Ac), pour lesquelles $\nu_r + \nu_e \leqq 0°,10$, et dont la moyenne est 4°,006.

Il y a tout lieu de croire que ce dernier chiffre est plus exact que la moyenne générale 4°,021. Il est *identique* au résultat final de mes premières recherches (¹).

Ainsi qu'il a été dit dans le premier Mémoire, on peut déterminer t_m à l'aide des *températures auxquelles les courbes changent brusquement de direction*. Ces changements de direction sont provoqués par les *sauts* des thermomètres.

Si l'on pouvait relever l'état des thermomètres à de très courts intervalles de temps, de 5 en 5 secondes, par exemple, de manière à saisir l'instant précis de chaque saut, la moyenne des températures auxquelles commencent les sauts fournirait indubitablement une valeur très exacte de t_m. Cette moyenne, pour l'expérience IV, est 4°,088.

Expérience V. — Détermination de t_m.

	Refroidissement.	Echauffement.
Températures des bains..	0°,0	8°,0
Températures initiales...	7°,5	0°,5

Conductivité électrique de l'eau : $2,0.10^{-6}$.

Pour cette expérience les thermomètres VI, VIII et X ont été remplacés par les n^{os} I, II et XI. La disposition des thermomètres était la suivante :

N^{os} des thermomètres.	Position.	
III	Ad	
IX	Ba	
V	Cc	
XI	D	Réservoirs effleurant le fond du cylindre.
I	D	
II	C	
VII	Bb	
IV	Ad	

(¹) Mémoire cité, p. 267.

Les photographies ont été faites aux minutes 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16 et 18.

Dans les Tableaux IX et X il n'a été reproduit que l'état et le croisement des thermomètres III et IV, ceux des autres thermomètres ne présentant pas d'intérêt général.

TABLEAU IX. (Expérience V.)

État des thermomètres III *et* IV.

	Refroidissement.			Échauffement.		
Temps.	III.	IV.	III-IV.	III.	IV.	III-IV.
m	°	°	°	°	°	°
4..	3,29	2,805	0,485	4,705	5,125	—0,42
6..	3,20	2,74	0,46	4,815	5,275	—0,46
8..	3,15	2,69	0,46	4,89	5,32	—0,43
9..	3,12	2,675	0,445	4,915	5,335	—0,42
10..	3,105	2,675	0,43	4,915	5,345	—0,43
11..	3,10	2,67	0,43	4,93	5,37	—0,44
12..	3.10	2,65	0,45	4,945	5,38	—0,435
14..	3,10	2,65	0,45	4,965	5,395	—0,43
16..	3,10	2,65	0,45	4,965	5,395	—0,43
18..	3,02	2,58	0,44	5,26	5,62	—0,36

TABLEAU X. (Expérience V.)

Croisements des thermomètres III *et* IV.

	Minute du croisement		Somme des vitesses	Croisements		
	au réf^{t}.	à l'éc^{t}.	v_r+v_e	t_r au réf^{t}.	t_e à l'éch^{t}.	$\frac{t_r+t_e}{2}$
				°	°	°
III-IX.....	10^{e}	9^{e}	4	3,117	4,909	4,013
IV-IX.....	10^{e}	10^{e}	1	2,675	5,336	4,006
III-VII.....	12^{e}	11^{e}	1,5	3,100	4,920	4,010
IV-VII.....	14^{e}	12^{e}	1	2,650	5,371	4,010
III-V	16^{e}	16^{e}	0	3,100	4,965	4,018
IV-V	16^{e}	16^{e}	0	2,650	5,395	4,022

La présence des thermomètres I et II, avec leurs volumineux réservoirs, a dérangé la symétrie par rapport à l'axe et au centre de gravité du cylindre d'eau. Il en est résulté que la marche des thermomètres III et IV, placés

l'un et l'autre dans la position Ad (marche qui aurait été la même pour les deux instruments à 4 ou 5 centièmes de degré près, dans les conditions de l'expérience IV), a présenté de notables différences. Mais cela n'a guère nui à la valeur de leurs indications par rapport à la détermination de t_m, car, comme le montre le Tableau IX, la différence entre les ordonnées des deux courbes III et IV, correspondant à une abscisse donnée, est demeurée sensiblement égale et de signe contraire au refroidissement et à l'échauffement, pendant la période où se sont produits les croisements (10e à 16e minute).

L'expérience a donné 16 valeurs particulières de t_m, comprises entre 3°,908 et 4°,022 ($\nu_r + \nu_e$ compris entre 0 et 65) dont la moyenne est 3°,993.

Pour 9 d'entre ces 16 valeurs, $\nu_r + \nu_e \leqq 0°,10$. Ces valeurs sont comprises entre 4°,006 et 4°,022, et leur moyenne est 4°,011.

Expérience VI. — Détermination de t_m.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains.....	0°,0	8°,0
Températures initiales.....	7°,5	0°,5
Conductibilité électrique de l'eau....	$1,8.10^{-6}$.	

On s'est servi pour cette expérience des quatre thermomètres à gros réservoirs I, II, XIII et XIV. La disposition était la suivante :

Numéros des thermomètres.	Positions.
II.....	A
IX.....	Ba
XIV.....	C
X.....	Da
XII.....	D
XIII.....	C
Une baguette en verre.....	B
I.....	A

Les réservoirs des numéros I, II, XIII et XIV effleuraient le fond du cylindre. Le n° XII n'a pu être placé près du fond à cause du gros réservoir du n° XIII avec lequel il se serait trouvé en contact. La place restée vide en B a été remplie par une baguette en verre de même diamètre que le n° IX auquel elle faisait pendant. Les photographies ont été faites aux minutes 4, 6, 8, 10, 12 14, 16 et 18.

Les thermomètres I et II étant tout à fait pareils, et placés tous deux en A, tout près du fond, auraient marché de front si la disposition des autres thermomètres avait été rigoureusement symétrique par rapport à l'axe du cylindre et au centre de gravité de la masse liquide. Mais la présence des gros thermomètres XIII et XIV, à réservoirs inégaux, a occasionné de telles perturbations, quoique ces thermomètres fussent placés symétriquement l'un par rapport à l'autre, que le n° II a marqué au refroidissement jusqu'à 1°,125 de plus que le n° I. Entre la 8e et la 16e minute (période des croisements), la différence II — I n'a pas été égale et de signe contraire au refroidissement et à l'échauffement (comme la différence III — IV, expérience V, Tableau IX). Elle a varié au refroidissement entre 0°,99 et 0°,95, et à l'échauffement entre — 0°,91 et — 0°,87. Il en est résulté une différence de 0°,06 environ entre les valeurs de t_m fournies par I, et celles fournies par II.

Le thermomètre XIII a donné 3 valeurs de t_m, toutes deux trop élevées (4°,070 et 4°,080).

L'expérience a fourni, en tout, 13 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,963 et 4°,080, dont la moyenne est 4°,028.

Pour 5 d'entre ces 13 valeurs, $v_r + v_e \leqq 0°,20$, leur moyenne est 4°,007. Pour 2 valeurs de t_m seulement, $v_r + v_e \leqq 0°,10$. Leur moyenne est 3°,965.

La valeur moyenne de $v_r + v_e$ a été beaucoup plus élevée que pour l'expérience V.

En somme, cette expérience a montré que l'emploi de thermomètres à gros réservoirs comme les nos XIII et XIV n'est pas à recommander, soit à cause des perturbations qu'ils occasionnent dans la marche des thermomètres plus petits, soit à cause des *retards* considérables que présentent ces instruments.

Application de la méthode a la détermination de la température du maximum de densité des solutions aqueuses.

La température du maximum de densité d'une solution aqueuse (t_m) se détermine exactement comme celle de l'eau pure. Presque toutes les substances solubles dans l'eau que l'on a étudiées à ce point de vue jusqu'à présent abaissent la température du maximum de densité de l'eau de deux à douze fois plus qu'elles n'en abaissent le point de congélation. En conséquence, à moins que les solutions ne supportent facilement l'état de surfusion, la méthode dont il est ici question n'est applicable qu'aux solutions *peu concentrées*.

Les *thermomètres* dont on se sert pour ces expériences doivent être sensibles, de préférence à petit réservoir, et gradués en dixièmes. Il n'y a aucun avantage (au contraire) à employer des thermomètres à gros réservoirs, gradués en cinquantièmes ou en centièmes (1). Si l'on ne vise pas à une très grande précision, on peut employer des thermomètres de forme ordinaire, sans prolongement de la tige au-dessous du réservoir. Mais, quels que soient

(1) On obtiendrait sans doute de bons résultats avec les thermomètres à gros réservoirs, à la condition d'employer une quantité de liquide beaucoup plus grande (3^l ou 4^l), afin de ralentir le refroidissement et l'échauffement. Il serait sans doute utile aussi, afin de diminuer les *retards* considérables auxquels les instruments de ce genre sont sujets, de faire agir de petits marteaux électriques sur les sommets de leurs tiges. L'ébranlement causé par ces marteaux ne paraît modifier en rien la marche des courants de convection au sein du liquide.

les thermomètres employés, il est toujours préférable de les disposer symétriquement par rapport à l'axe du cylindre, et de placer au besoin, comme *pendant* à un thermomètre, une baguette en verre de même diamètre.

Si nous considérons comme acquis, maintenant, que $t_m = 4°,00$ à $4°,01$ pour l'eau pure, et que nous comparions avec ces chiffres toutes les valeurs particulières de t_m fournies par l'expérience IV, nous pouvons en tirer les règles suivantes, qui sont confirmées du reste par toutes les autres expériences :

1. Les thermomètres placés *dans la masse interne* donnent en général de meilleurs résultats que ceux placés dans la masse externe. Si le récipient employé n'est pas parfaitement cylindrique, ou si l'on ne dispose que d'un petit nombre de thermomètres, il vaut mieux les placer tous dans la masse interne. Les thermomètres placés dans les courbes supérieures de la masse externe (positions A*a* et A*b* par exemple) ne fournissent au reste que très peu de croisements. Dans l'expérience IV, les thermomètres placés dans la masse externe ont fourni, entre eux et par leurs croisements avec les thermomètres de la masse interne, 22 valeurs particulières de t_m dont la moyenne est $4°,045$. Les thermomètres de la masse interne ont fourni entre eux, et sans le concours de ceux de la masse externe, 58 valeurs de t_m dont la moyenne est de $4°,012$. Ce dernier chiffre est sûrement le plus exact des deux.

2. Les croisements de deux thermomètres sont, en général, d'autant meilleurs (c'est-à-dire que $\frac{t_r + t_e}{2}$ se rapproche d'autant plus de t_m) que les deux thermomètres considérés sont placés *l'un plus près du fond* (sans le toucher), et *l'autre plus près de la surface* (1). Ainsi,

(1) Bien entendu, l'appareil doit être construit de façon à empêcher la transmission de la chaleur par le fond et par le couvercle du cylindre.

dans l'expérience IV, les résultats des croisements Aa, Ad (4,014), Ba, Bd (3,990), Ca, Cd (3,999), Da, Dd (4,004), valent mieux que ceux des croisements Ab, Ac (4,626), Bb, Bc (4,369), Cb, Cc (3,969), Db, Dc (4,020). De même, les résultats des croisements Ba, Dd (4,002), Ca, Dd (3,996), etc., valent mieux que ceux de Bb, Dc (4,149), Cb, Dc (3,957), etc.

3. Les thermomètres placés *près de l'axe du cylindre* (en D et en C, par exemple) donnent en général de meilleurs croisements que ceux qui sont plus éloignés de l'axe (en A ou en B par exemple). Dans le Tableau suivant on a mis en regard les valeurs de $\frac{t_r + t_e}{2}$ fournies par les croisements de Ba, Ca et Da avec Ad et Bd d'une part, et avec Cd et Dd de l'autre.

Ba, Ad	4°,013	Ba, Cd	3°,991
Ba, Bd	3,990	Ba, Dd	4,002
Ca, Ad	4,012	Ca, Cd	3,999
Ca, Bd	3,982	Ca, Dd	3,996
Da, Ad	4,018	Da, Cd	4,001
Da, Bd	3,992	Da, Dd	4,004
Moyenne....	4,001	Moyenne....	3,999

Les moyennes générales sont également satisfaisantes, mais les valeurs de t_m fournies par Cd et Dd sont toutes comprises entre les limites 3°,991 et 4°,004, soit un écart de 0°,013, tandis que celles provenant de Ad et de Bd sont comprises entre 3°,982 et 4°,018, soit un écart de 0°,036. Dans le cas particulier la différence n'est pas grande. Elle est souvent plus considérable.

4. Les thermomètres placés *au même niveau* ne se croisent pas en général, parce que ceux de la masse externe marchent toujours plus vite que ceux de la masse interne, et que ces derniers marchent généralement de front. Quand ces croisements se produisent, la somme des vitesses $v_r + v_e$ est généralement élevée, condition très

défavorable. Les seuls croisements de cette espèce qui se soient produits pendant l'expérience IV ont donné les résultats suivants :

	$\frac{t_r + t_e}{2}$.	$v_r + v_e$.
	°	
Bb, Db	3,486	106
Bc, Dc	3,929	122,5
Cb, Db	4,224	145,5
Cc, Dc	3,977	23

Les croisements de Dc sont bons. Ceux de Db sont très mauvais.

De ce qui précède il résulte que les quatre thermomètres le mieux placés dans l'expérience IV occupaient les positions Cd, Dd, Ca et Da. Ils ont donné les résultats suivants :

	°
Ca, Cd	3,999
Ca, Dd	3,996
Da, Cd	4,001
Da, Dd	4,004
Moyenne	4,004

Si B_r et B_e représentent les *températures des bains* froid et chaud, I_r et I_e les *températures initiales*, il faut évidemment, pour que les deux opérations par refroidissement et par échauffement soient exactement le renversement l'une de l'autre, que ces températures soient déterminées de manière que

$$B_r + t_m = B_e - t_m,$$
$$I_r - t_m = I_e + t_m.$$

Il faut donc connaître t_m d'avance en première approximation.

En général, lorsqu'on commence l'étude d'une substance, on ne peut prévoir, même approximativement, la valeur de son abaissement moléculaire de la température du maximum. Dans ces cas il vaut mieux opérer d'abord sur

une solution très peu concentrée. On donne au bain froid la température 0°,0 (la plus facile à établir et à maintenir constante), et, tout en relevant l'état des thermomètres par la photographie ou autrement, on observe, avec une lunette, *les températures auxquelles se produisent les vitesses minimales de refroidissement* de un ou deux thermomètres placés près du fond. Avec un peu d'habitude on peut déduire de ces observations la valeur de t_m en première approximation, et déterminer alors la température du bain chaud avec une exactitude suffisante pour que le résultat final de l'expérience soit satisfaisant.

Les *sels* abaissent la température du maximum de densité de l'eau à peu près proportionnellement à la quantité de substance dissoute (loi de Despretz). Si l'on connaît la valeur de t_m pour une des solutions d'un sel, on peut en déduire son abaissement moléculaire de la température du maximum, et prévoir ainsi, en première approximation, la valeur de t_m pour les autres solutions plus ou moins concentrées du même sel. Mais il est des substances telles que l'alcool et l'éther éthyliques, par exemple, auxquelles la règle de Despretz n'est absolument pas applicable. Dans ces cas, il faut user de précautions spéciales et multiplier les expériences.

Il est manifeste que l'intervalle entre t_m et la température initiale I_e ne peut être plus grand en général que l'intervalle entre t_m et les températures des bains; sans quoi la solution serait exposée à se congeler au début de l'échauffement. Il est commode de le prendre un peu plus petit. Il faut prendre l'intervalle entre t_m et les températures des bains *aussi grand que possible*. Mais cet intervalle ne peut guère dépasser 4°, sans quoi la solution est exposée à se congeler pendant l'opération par refroidissement. D'autre part, cet intervalle ne doit pas être inférieur à 2°, car, s'il est plus petit, les croisements des courbes se font mal. La *condition essentielle* pour avoir de bons

croisements est que

$$\left.\begin{matrix} t_m - B_r \\ B_e - t_m \end{matrix}\right\} \geq 2^\circ.$$

Si cette condition est remplie, il peut y avoir entre $(B_r + t_m)$ et $(B_e - t_m)$ une différence de 1°, et même de 2°, c'est-à-dire qu'on peut se tromper de 0°, 5 à 1° dans l'estimation de t_m en première approximation, sans que pour cela le résultat de l'expérience soit nécessairement mauvais (*voir* ci-après les expériences VII et VIII).

Dans les expériences où la température de la solution doit être abaissée au-dessous de son point de congélation, il est préférable de laisser une *couche d'air* entre la surface du liquide et le couvercle du cylindre. La solution est alors moins sujette à la congélation, surtout au début de l'opération par échauffement, au moment où l'on égalise sa température au moyen de l'agitateur.

Lorsque *le relevé de l'état des thermomètres* se fait par la *photographie,* on désire naturellement réduire le nombre des épreuves au strict nécessaire. On y parvient en adoptant, pour toute une série d'expériences, la même disposition des thermomètres et les mêmes différences de température entre t_m (supposé comme en première approximation), d'une part, et les températures B_r, B_e, I_r et I_e de l'autre. Alors, toutes les expériences marchent les unes comme les autres. Après la première, on sait exactement à quels moments il est utile de photographier, et quand on peut s'en dispenser. Le plus souvent, 6 à 8 photographies suffisent pour chaque opération.

De l'influence que peut avoir sur les résultats des expériences un choix défectueux des températures initiales et des températures des bains. — Nous avons dit qu'il faut, *autant que possible,* fixer les températures des bains et les températures initiales de manière à satisfaire aux conditions

$$B_r + t_m = B_e - t_m,$$
$$I_r - t_m = I_e + t_m.$$

Cela exige la connaissance préalable de t_m en première approximation.

Sachant que t_m pour l'eau pure est sensiblement 4°,0, nous avons pris, pour les expériences IV, V et VI, $B_r = 0°,0$, $B_e = 8°,0$, $I_r = 8°,0$ (ou 7°,5) et $I_e = 0°,0$ (ou 0°,5), qui satisfont aux conditions ci-dessus.

On peut se demander comment nous aurions procédé si nous avions été moins bien renseigné d'avance sur la valeur approximative de t_m, si nous avions pensé, par exemple, que l'eau avait son maximum de densité à 5°, ou à 3° environ.

C'est pour répondre à cette question que l'on a fait les expériences VII et VIII.

Expérience VII.

Les températures des bains et les températures initiales ont été choisies dans l'hypothèse que $t_m = 5°$ environ.

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains....	0°,0	10°,0
Températures initiales.....	9°,5	0°,5

Les thermomètres III à X ont été disposés comme suit :

A*d*, B*b*, C*c*, D*d*, D*a*, C*b*, B*a*, A*c*.

Les photographies ont été faites toutes les 2 minutes, de 1 à 19 minutes.

Le Tableau XI résume les observations que je crois devoir reproduire afin qu'on puisse les comparer avec celles de l'expérience IV.

TABLEAU XI. (Expérience VII.)

État des thermomètres.

Temps.	A*d*.	B*b*.	C*c*.	D*d*.	D*a*.	C*b*.	B*a*.	A*c*.
				Refroidissement.				
′	°	°	°	°	°	°	°	°
1...	5,72	9,49	9,53	7,85	9,61	9,55	9,55	6,97
3...	3,15	8,38	6,92	5,48	9,28	8,51	9,24	3,58

TABLEAU XI. (Expérience VII) (*Suite.*)

État des thermomètres.

Temps.	A*d*.	B*b*.	C*c*.	D*d*.	D*a*.	C*b*.	B*a*.	A*c*.
				Refroidissement.				
	°	°	°	°	°	°	°	°
5...	2,97	6,22	5,88	5,03	8,02	6,31	8,02	2,30
7...	2,89	4,10	5,30	4,81	6,82	5,81	6,54	2,10
9...	2,81	3,90	4,94	4,70	6,10	5,21	4,50	2,07
11...	2,78	3,68	4,71	4,61	2,78	4,96	2,40	2,05
13...	2,76	2,53	4,69	4,58	1,43	2,74	1,43	2,04
15...	2,71	1,89	3,31	4,56	0,98	1,96	0,99	1,82
17...	2,73	1,45	2,39	4,56	0,73	1,48	0,74	1,46
19...	2,57	1,09	1,88	3,85	0,53	1,14	0,58	1,15
				Échauffement.				
1...	3,90	0,47	0,43	1,10	0,78	0,47	0,63	3,28
3...	4,95	2,13	1,64	2,94	1,48	0,89	1,51	6,22
5...	5,20	3,06	2,49	3,25	2,08	1,99	4,10	6,29
7...	5,30	3,63	2,89	3,32	7,92	2,79	7,83	6,39
9...	5,40	6,99	2,99	3,32	8,73	6,86	8,68	6,45
11...	5,49	7,99	5,89	3,31	9,15	7,92	9,12	7,24
13...	5,61	8,56	7,17	3,71	9,42	8,52	9,38	8,02
15...	6,51	8,97	7,94	5,75	9,57	8,94	9,53	8,60
17...	7,42	9,22	8,51	6,92	9,71	9,23	9,69	9,00
19...	8,10	9,41	8,89	7,73	7,81	9,43	9,78	9,27

Afin d'abréger, le Tableau des croisements n'est pas reproduit. On peut le reconstituer au besoin à l'aide du Tableau XI. L'expérience a fourni 20 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,368 (B*a*, C*c*) et 4°,203 (A*c*, D*a*), dont la moyenne est 3°,877. Les croisements (B*a*, C*b*), (B*b*, C*c*) et (C*b*, D*a*) se sont produits au refroidissement, mais non à l'échauffement.

Sur les 20 valeurs particulières de t_m, il y en a 12 pour lesquelles $\nu_r + \nu_e \leqq 0°,10$. Elles sont comprises entre 3°,800 et 4°,203, et leur moyenne est 4°,018.

Expérience VIII.

Les températures des bains et les températures initiales ont été choisies dans l'hypothèse que $t_m = 3°$

environ :

	Refroidissement.	Échauffement.
Températures des bains....	0°,0	6°,0
» initiales....	0°,5	5°,5

Les thermomètres ont été disposés comme pour l'expérience VII, et les photographies prises toutes les 2 minutes de 1 minute à 19 minutes.

L'expérience a donné 20 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,109 (Ad, Cb) et 4°,630 (Ba, Cc), toutes très inexactes sauf une seule : 4°,037 (Ac, Ad).

Cependant, la moyenne générale est presque égale à celle de l'expérience VII. Elle est 3°,850.

Ainsi, malgré les erreurs commises volontairement dans le choix des températures des bains et des températures initiales (erreurs grossières, qu'on ne commettra jamais dans la pratique), les résultats des expériences VII et VIII sont exacts à moins de $\frac{2}{10}$ de degré.

Les valeurs de t_m fournies par l'expérience VII, prises isolément, sont beaucoup plus exactes que celles fournies par l'expérience VIII. Cela tient à ce que les intervalles de température entre t_m d'une part, et B_r, B_e, I_r, I_e de l'autre, étaient beaucoup plus grands dans le premier cas que dans le second. On doit toujours prendre ces intervalles aussi grands que le permettent les conditions générales de l'expérience.

LA TEMPÉRATURE DU MAXIMUM DE DENSITÉ DE L'EAU PURE. RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Ma première série d'expériences (publiée en 1894) a donné 161 valeurs particulières de t_m comprises entre 3°,842 et 4°,126 dont la moyenne est :

4°,008.

La deuxième série d'expériences (expériences IV, V et VI du présent Mémoire) a donné 109 valeurs particu-

lières de t_m comprises entre 3°,486 et 4°,369 (¹), dont la moyenne est :

4°,018.

Si des 161 valeurs de t_m de la première série, on en écarte 71 qui *prêtent à la critique pour divers motifs*, il reste 90 valeurs comprises entre 3°,910 et 4°,081 dont la moyenne est :

4°,005.

Si des 109 valeurs de la deuxième série on écarte les 54 valeurs pour lesquelles la somme des vitesses moyennes de refroidissement et d'échauffement $v_r + v_e$ a été plus grande que 0°,10 par minute, il reste 55 valeurs comprises entre 3°,968 et 4°,070 dont la moyenne est :

4°,006.

Ces chiffres démontrent l'excellence de la méthode mieux que ne pourrait le faire, je crois, aucun commentaire. L'accord entre les résultats des deux séries d'expériences me paraît d'autant plus remarquable qu'elles ont été faites avec des appareils différents, et que sur les 18 thermomètres employés, un seul (le n° XII) a servi à la fois pour les deux séries.

Peut-on en conclure que la température du maximum de densité de l'eau est 4°,005 du thermomètre à mercure, à quelques millièmes de degré près ? Ce serait, je le crains, un peu trop s'aventurer. Il paraît certain, en effet, que, dans le voisinage immédiat de la température de son maximum de densité, une variation de $\frac{1}{100}$ de degré de la température de l'eau correspond à une variation *si petite* de sa densité qu'elle semble devoir échapper à tous les moyens de mesure dont la Science dispose actuellement (²).

(¹) Si l'on écarte les très mauvais résultats (B*b*, D*b*) et (B*b*, B*c*), de l'expérience IV, ces limites se trouvent réduites à 3°,912 et 4°,272.

(²) THIESEN, SCHEEL et DIESSELHORST (*Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalischen-technischen Reichsanstalt*, t. III, p. 67,

Tout ce qu'il est permis de dire est ceci : *Le chiffre* 3°,98 *du thermomètre à hydrogène* (*soit environ* 4°,005 *du thermomètre à mercure*) *exprime la température du maximum de densité de l'eau pure soumise à la pression normale avec toute la précision qu'il est possible d'atteindre par les procédés de mesure actuellement connus.*

.....

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE QUELQUES ÉLECTROLYTES EN SOLUTION;

PAR M. P. VAILLANT.

Introduction.

La théorie des ions est, à l'heure actuelle, trop connue pour qu'il soit nécessaire de faire de son exposé l'introduction à cette étude, qui est celle d'une de ses conséquences les plus directes.

J'insisterai uniquement sur ce point que les ions ont une individualité propre, distincte de celle de la molécule dont ils proviennent, et qu'il est hors de doute, aujourd'hui, qu'ils interviennent pour leur part dans les propriétés physiques de la solution. C'est ainsi qu'ils jouent le rôle de molécules complètes dans l'établissement de la pression osmotique, du point de congélation, de la tension de vapeur, de la tension superficielle, etc.

Berlin, 1900) se sont servis, pour le calcul de leurs Tables de la densité de l'eau entre 0° et 40°, de la formule suivante

$$1-\varepsilon=\frac{(t-3{,}98)^2}{503\,570}\cdot\frac{t+283}{t+67{,}26},$$

dans laquelle ε désigne la densité de l'eau à la température t rapportée à sa densité à 3°,98 de l'échelle du thermomètre à hydrogène. Si l'on calcule d'après cette formule quelle doit être la variation de la densité de l'eau lorsque sa température s'élève de 3°,98 à 3°,99, soit de $\frac{1}{100}$ de degré, on trouve que cette variation est *inférieure à* 1 *milliardième.*

Enfin, les ions sont les seuls véhicules d'électricité à l'intérieur de l'électrolyte, et cette propriété, jointe aux précédentes qui les rapprochent des molécules proprement dites, a conduit S. Arrhenius à une hypothèse toute récente sur la nature des ions, qu'il considère comme des molécules résultant de l'union des radicaux ions à deux éléments nouveaux, les *électrons positif et négatif*, caractérisés par une propriété spéciale, qu'ils transportent dans leurs composés et qui fait que ceux-ci paraissent électrisés.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, puisque les ions se comportent comme des molécules, de propriétés définies, ils doivent avoir une couleur propre, indépendante de l'électrolyte dont ils proviennent.

C'est cette conséquence immédiate de la théorie des ions, encore insuffisamment établie, qu'on s'est proposé de vérifier.

Cette vérification est, d'ailleurs, dans le cas général, assez complexe. On la réduit au maximum de simplicité en s'adressant au cas particulier d'un sel métallique dont un seul ion est coloré.

On dira d'ailleurs, toujours au point de vue de la théorie des ions, qu'un ion est incolore lorsqu'il peut exister dans des solutions dont l'absorption ne diffère pas de celle du dissolvant. Les ions SO^4 ou K, par exemple, sont incolores, puisque les solutions étendues de SO^4K^2 qui les renferment n'absorbent pas plus que l'eau pure.

C'est ce cas particulier simple qu'on s'est borné jusqu'à présent à examiner.

Historique.

Les variations de coloration des solutions avec la concentration, la température et la nature du dissolvant, ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Il n'y a guère toutefois que les plus récents qui aient été entrepris pour servir de contrôle à la théorie des ions.

Gladstone ayant, il y a 50 ans, déduit de mesures approximatives que, dans les solutions métalliques de concentrations moyennes, l'absorption est la somme de deux termes caractéristiques des radicaux acide et basique du sel, cette loi additive fut admise sans discussion et les premiers chercheurs se préoccupèrent uniquement de l'étendre à la série organique.

En 1887, G. Krüss étudie les modifications qu'apporte dans la coloration la substitution à des atomes d'hydrogène de radicaux hydrocarbonés et déduit de ses travaux que ces modifications sont caractéristiques du radical substitué.

L'année suivante, Stenger conclut dans le même sens : il étudie, en particulier, les déplacements de la bande d'absorption de la rosaniline par substitution progressive aux atomes d'hydrogène de groupements phényl et méthyl.

Le déplacement marche toujours dans le sens des λ décroissants, à mesure que se continue la substitution.

Le premier, en 1891, O. Knoblausch met en doute la loi de Gladstone et fait intervenir la concentration dans la coloration. Dans des expériences d'ailleurs assez grossières, mais où il fait varier l'épaisseur des liquides traversés de 0^m à 8^m et, par conséquent, la concentration dans des limites très étendues, il montre que, pour la plupart des sels, la couleur est fonction de la concentration et tend vers une limite lorsque celle-ci tend vers zéro. L'auteur ne vise d'ailleurs que la loi de Gladstone et ne songe point à interpréter ses résultats au point de vue de la théorie des ions.

Ce n'est guère qu'en 1892 que celle-ci entre en jeu, pour faire, avec Ostwald, l'objet d'un travail de vérification considérable, limité toutefois au cas particulier où, l'électrolyte étant complètement dissocié, sa couleur ne dépend que de celle de ses ions.

Ostwald se propose de démontrer que *des électrolytes complètement dissociés qui ont un ion commun* coloré et

l'ion non commun incolore ont même spectre d'absorption.

Il emploie pour cette vérification deux procédés qui consistent, l'un à superposer sur une même photographie les spectres à comparer, l'autre à noter, à l'aide d'un réticule qu'entraîne une vis micrométrique, les positions des limites d'ombre dans ces divers spectres.

Les deux méthodes confirment pleinement les prévisions de la théorie. Sur près de trois cents cas examinés, il n'y a qu'une dizaine d'exceptions qu'Ostwald explique par l'hydrolyse dans le cas des sels à acide ou base faibles, ou par l'existence dans la liqueur de sels à l'état colloïdal, c'est-à-dire insolubles et partant non dissociés.

Qu'il s'agisse de reproductions photographiques ou de mesures directes, le procédé de comparaison, basé sur la limitation des bandes d'absorption, laisse une large place aux appréciations personnelles et ne peut guère être regardé que comme qualitatif. Toutefois, en raison de leur multiplicité et de leur diversité, les expériences d'Ostwald semblaient concluantes, au moins pour la vérification particulière qu'il s'était proposée.

Cependant, quelques mois après la publication du travail précédent, tout fut remis en question par un chercheur italien, M. Magnanini, qui, sans nier les résultats obtenus par Ostwald, prétendit établir :

1° Que différents sels peuvent avoir des *spectres identiques* sans renfermer nécessairement un même ion coloré ;

2° Qu'un changement dans le degré de dissociation d'un sel coloré n'entraîne pas nécessairement un changement dans l'absorption, même lorsque, sur les deux parties du sel, partie non dissociée et partie dissociée, l'une est indubitablement non colorée.

Magnanini base sa démonstration sur les faits suivants :

1° L'acide violurique, en dissolution étendue, est incolore ; s'il paraît faiblement coloré, c'est que l'eau employée comme dissolvant contient des bases alcalines. Donc, l'ion violurique est incolore ;

2° Les solutions étendues des violurates de K, Na et Am sont rouges et leurs coefficients d'absorption sont égaux. D'après ce qui précède, cette identité de coloration ne peut s'interpréter par la présence commune de l'ion violurique;

3° Si l'on recule, par l'addition, aux solutions de violurates de K et Na, d'une quantité convenable du nitrate correspondant, le degré de dissociation de 25 pour 100 environ de sa valeur, l'absorption des solutions n'est pas modifiée.

De ces constatations Magnanini conclut :

« L'hypothèse d'après laquelle la partie dissociée des électrolytes a une couleur différente de la partie non dissociée est en contradiction avec les faits; et si les permanganates donnent le même spectre, si les sels de Cu, Co, Fe et certains autres métaux sont colorés de façon identique, cela résulte non de ce que ces substances ont le même ion coloré, mais du fait général que les sels d'un seul et même métal proviennent du même degré d'oxydation. Si les sels ferreux et ferriques ont des colorations différentes, cela résulte, non d'une différence de couleur des ions Fe et Fe^2, mais d'une influence constante d'après laquelle le passage d'un degré d'oxydation à un autre amène toujours un changement dans la coloration. »

L'argument sur lequel Magnanini basait ces conclusions paraissait sérieux; deux élèves d'Ostwald, Wagner (1893) et Donnan (1896) entreprirent cependant de le réfuter.

Suivons d'abord Wagner dans sa démonstration :

1° La cause qui colore les solutions d'acide violurique n'est pas celle que donne Magnanini; en évitant la formation des alcalis dans l'eau distillée employée comme dissolvant, la solution obtenue est encore colorée.

Au surplus, si la couleur de la solution était due à la présence de violurates alcalins, en étendant de plus en plus cette solution, on augmenterait dans le même rapport la quantité de violurates formés, et l'absorption

devrait croître proportionnellement à la dilution. Or, elle croît beaucoup moins vite et proportionnellement au degré de dissociation.

De là on conclut que, si les solutions d'acide violurique sont peu colorées, c'est qu'elles sont peu dissociées, que la molécule d'acide est incolore et que c'est, au contraire, l'ion violurique qui est coloré.

2° Si les violurates de K, Na et Am ont même spectre, c'est que leurs molécules ont sensiblement même couleur que l'ion violurique. Au surplus, les nombres fournis par Magnanini témoignent d'une petite différence entre les trois sels, laquelle va en croissant avec la concentration.

3° En raison même de cette faible différence d'absorption, l'influence des nitrates alcalins sur la dissociation ne peut correspondre qu'à une très petite variation dans la couleur de la solution. L'expérience, pour être démonstrative, aurait dû être faite sur l'acide violurique, dont la molécule est sensiblement incolore.

4° Enfin, les deux violurates les plus solubles, ceux de magnésium et de beryllium, ont, en solution concentrée, une couleur très différente de celle de leurs solutions diluées. Ces dernières sont violettes comme les solutions des violurates alcalins.

Ce qui prouve, d'ailleurs, que la coloration violette limite de ces diverses solutions est due à la présence exclusive de l'anion coloré, c'est que, si le cathion a lui-même une absorption sensible, la limite de coloration n'est plus la même. A la limite, les solutions de violurate de Co, par exemple, sont jaunes.

Ce raisonnement fut confirmé et étendu par les expériences quantitatives de Frédérick Donnan.

A l'aide d'un colorimètre de son invention, et en prenant pour liquide de comparaison une solution au $\frac{1}{1200}$ de violurate de Na qu'on peut considérer comme complètement dissociée, M. Donnan déduit de leur couleur la teneur en ions violuriques de toute une série de solutions :

acide violurique pur, acide violurique additionné d'acides chlorhydrique, paraoxybenzoïque, lévulique ou acétique, de chlorure de sodium, et enfin mélange de violurate et de chlorure de Na.

Il compare ensuite les degrés de dissociation ainsi déterminés à ceux qui se déduisent de la mesure des conductibilités : directement dans le cas de l'acide pur, indirectement et par l'application de la loi d'isohydrie dans le cas des mélanges d'acides ou de sels.

La loi d'isohydrie est d'ailleurs le résultat d'une hypothèse nouvelle greffée sur celle des ions ; c'est l'application à ceux-ci de la loi des masses de Guldberg et Waage : « Lorsque deux dissolutions non isohydriques, c'est-à-dire de degrés de dissociation différents, et qui ont un ion commun, sont mélangées, leur ionisation se modifie de façon qu'elles deviennent isohydriques. »

Quoi qu'il en soit de cette loi qui a été fort discutée, les nombres de Donnan témoignent d'un accord remarquable entre les degrés de dissociation calculés et ceux qui se déduisent des mesures colorimétriques. L'ion violurique est donc bien coloré. Les expériences de Donnan établissent en outre, conformément aux prévisions de Wagner, que la molécule d'acide violurique est incolore et que celle de violurate de Na est un peu plus colorée que l'ion violurique, la différence restant toutefois de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour en finir avec les violurates et l'ion violurique autour desquels a gravité pendant longtemps la discussion des ions colorés, disons que, en 1895, à la suite de nouvelles recherches, Magnanini revint sur ses premières conclusions et se rangea à l'avis des expérimentateurs allemands.

A côté des importants travaux qui précèdent et qui font ressortir les divers côtés de la question, il convient de signaler un certain nombre de recherches, les unes entreprises sans idée préconçue et desquelles l'auteur ne tire

aucune conclusion générale, d'autres dirigées dans le sens de la théorie des ions, comme celles d'Ewan sur les sels de cuivre, de Magnanini sur les chromooxalates et les chromosulfocyanates, de Spring sur la transparence des sels incolores, de Vernon sur toute une série de sels colorés, etc. La plupart des résultats obtenus sont conformes à la théorie des ions. Ils conduisent en outre à cette conclusion assez remarquable que, dans la plupart des sels à anion coloré et à cathion incolore, la coloration de la molécule diffère peu de celle de l'ion.

Le défaut commun à toutes ces recherches est le peu de sensibilité des méthodes employées. Ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, l'auteur se limite aux résultats qualitatifs que donne l'emploi des colorimètres, ou bien, s'il se sert du spectrophotomètre, il définit la couleur de ses solutions, non par leurs coefficients d'absorption, mais par la position des bandes dans le spectre, ou bien, enfin, dans le cas rare où il effectue des mesures d'absorption, celles-ci se rapportent non à une longueur d'onde définie, mais à une région du spectre assez étendue.

Dispositif expérimental.

Toute mesure spectrophotométrique comporte une équation personnelle considérable qu'on rendra évidemment minima en limitant la comparaison à des faisceaux aussi identiques et, par suite, aussi homogènes que possible.

J'ai, depuis 3 ans, à ma disposition un spectrophotomètre Gouy, et, grâce à son emploi, j'ai pu prétendre apporter quelques éléments nouveaux à la question des ions colorés, en ce sens qu'il m'a permis d'effectuer des mesures d'absorption sur des radiations pratiquement homogènes, ce que n'avait encore fait aucun de mes devanciers.

Bien qu'il n'ait pas été encore appliqué au genre particulier de recherches que j'avais en vue, le spectrophoto-

mètre Gouy est trop connu pour nécessiter une nouvelle description. Indépendamment, en effet, de l'emploi qu'en a fait son inventeur dans son travail magistral sur les flammes colorées, le spectrophotomètre Gouy fut adopté par M. Rigollot pour l'étude des solutions d'iode, par M. Camichel pour celle du brome.

Rappelons seulement que, des deux collimateurs de l'instrument, celui qui reçoit le faisceau absorbé porte, à son extrémité postérieure, un miroir argenté qui intercepte la moitié du faisceau incident et lui substitue la moitié correspondante du faisceau sortant du collimateur de comparaison. Les deux faisceaux demi-cylindriques ainsi juxtaposés, après avoir traversé un système de deux prismes au minimum de déviation, tombent sur l'objectif de la lunette et viennent former, dans le plan focal de cet objectif, l'image spectrale des deux fentes. L'œil, placé dans ce plan focal, aperçoit, au travers d'une fente étroite, les deux plages à comparer sous forme de deux larges demi-cercles correspondant aux deux moitiés de l'objectif et dont les dimensions facilitent la comparaison des éclats.

Le collimateur de comparaison est muni de deux nicols, l'un fixe, l'autre mobile, et que l'observateur peut mettre en rotation à l'aide d'une manivelle et d'un système de roues d'angle, sans sortir l'œil de la lunette. Ce système de régulation présente cet avantage, sur l'emploi des fentes à ouverture variable, qu'il permet d'osciller rapidement de part et d'autre de la position d'équilibre et d'arriver à cette position par quelques alternations d'amplitude décroissante, sans que l'œil ait eu le temps de se fatiguer sur une plage colorée dont l'éclat varie lentement et progressivement. Les lectures au vernier portant le nicol mobile se font au travers d'une lunette accessoire dont l'oculaire peut être placé très près de la fente d'observation.

Pour effectuer à l'aide de cet appareil des mesures

d'absorption, on plaçait sur la plate-forme d'un goniomètre Babinet la cuve contenant le liquide à expérimenter. Le collimateur de ce goniomètre envoyait au travers du liquide un faisceau de lumière parallèle qui était ensuite concentré par l'objectif de la lunette de l'instrument (lunette dont on avait enlevé l'oculaire) sur la fente du collimateur du spectrophotomètre.

L'état d'ionisation des solutions en expérience se déduisait de la mesure de leurs conductibilités. Pour obtenir ces dernières, on s'est servi d'un pont de Kohlrausch à téléphone, et qu'actionnait un courant alternatif fourni par un diapason électrique donnant l'ut$_3$, sur le circuit primaire duquel on avait enroulé trois cents tours d'un fil fin formant l'une des diagonales du pont. Les vibrations du diapason étaient assez sourdes pour ne pas gêner l'observation du minimum au téléphone, observation qui se faisait couramment à $\frac{1}{1000}$ près de la longueur totale du fil du pont.

Pour faciliter l'étude rapide de plusieurs solutions successives, on avait substitué au vase fermé de Kohlrausch

un vase de même forme, mais ouvert à la partie inférieure, laquelle s'étendait à 5^{cm} au-dessous des électrodes (*fig.* 1). Ce vase, plein de la solution expérimentée, était suspendu, à côté d'un thermomètre à $\frac{1}{10}$, dans une large éprouvette

contenant également la solution. A cause de la grande distance des électrodes au fond ouvert du vase, la résistance observée était absolument indépendante de la position de celui-ci dans l'éprouvette. Les électrodes en platine avaient été au préalable platinées par électrolyse.

Formules employées.

Lorsque, dans un dissolvant incolore, on dissout un corps coloré et qu'on fait traverser à la solution un faisceau homogène I_λ, l'intensité de celui-ci tombe à une valeur i_λ telle qu'on ait

$$i_\lambda = I_\lambda e^{-lM_\lambda}$$
$$L i_\lambda = LI_\lambda - l M_\lambda,$$

M_λ étant un coefficient fonction de λ, du corps dissous et de la concentration de la solution.

Si, en particulier, le corps dissous est un électrolyte, que n représente la concentration en équivalents-grammes par litre et δ le degré de dissociation de la solution, on peut écrire

$$(1) \qquad M_\lambda = n[\delta(a_\lambda + a'_\lambda) + (1-\delta) b_\lambda] = \frac{LI_\lambda - L i_\lambda}{l},$$

a_λ, a'_λ et b_λ étant des facteurs caractéristiques des deux ions et de la molécule complète, et qui représentent, par définition, les coefficients d'absorption de ces ions et de cette molécule pour la radiation λ.

C'est cette égalité (1) qui est l'expression analytique de la théorie des ions dans son application à la couleur des solutions qu'on s'est proposé de vérifier.

Au spectrophotomètre Gouy, cette égalité s'exprime par la relation

$$(2) \quad nl[\delta(a_\lambda + a'_\lambda) + (1-\delta) b_\lambda] = l M_\lambda = 2(L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

$\alpha_{2\lambda}$ et $\alpha_{1\lambda}$ étant les angles dont il faut faire tourner le nicol

mobile à partir de la direction d'extinction pour établir l'égalité d'éclairement avec la cuve d'absorption remplie : 1° de la solution ; 2° du dissolvant pur.

n, δ et l peuvent être déterminés facilement et avec une approximation suffisante pour qu'on les considère comme exactement connus.

Quant aux L sin α, ils sont donnés par le spectrophotomètre avec une approximation beaucoup moindre, l'erreur commise étant d'ailleurs représentée par :

$$\cot \alpha \, d\alpha,$$

c'est-à-dire étant d'autant plus faible que α est plus grand, et $d\alpha$, erreur absolue sur α, plus petit.

$d\alpha$ est lui-même fonction de α. On se rend approximativement compte de sa valeur en déterminant successivement l'égalité d'éclairement par deux rotations du nicol mobile, l'une à droite, l'autre à gauche de la direction d'extinction et faisant la somme des deux lectures. Si celles-ci étaient exactes, leur somme serait rigoureusement constante. Si cette somme s'écarte d'une quantité dS de sa valeur moyenne, on pourra admettre un égal écart sur la différence 2α des deux lectures et prendre par suite pour $d\alpha$ la valeur $\frac{1}{2} d$S.

En opérant ainsi l'on constate que, lorsque α croît de 0° à 90°, $d\alpha$ diminue d'abord, passe par un minimum, puis croît rapidement. Il y a donc pour α une limite inférieure et une limite supérieure entre lesquelles se font les bonnes lectures. Ces limites dépendent d'ailleurs de la valeur I_1 de l'intensité maxima du faisceau de comparaison et aussi, dans de larges limites, de la radiation λ qu'on étudie.

Dans les conditions où l'on opérait, l'approximation maxima ($\frac{1}{100}$ environ) était atteinte pour des valeurs de α comprises entre 20° et 35° environ et dans la partie rouge du spectre.

Les M_λ, se déduisant par différence de deux lectures dont chacune est erronée, sont affectés d'une erreur encore plus grande et qui l'est théoriquement d'autant plus que la différence des deux lectures est plus petite et leur somme plus élevée. Toutefois, si l'on tient compte que les erreurs absolues de lecture vont elles-mêmes en croissant à mesure que l'intervalle de ces lectures s'augmente, on arrive à cette conclusion vérifiée par la pratique que l'erreur relative finale est, au moins dans de larges limites, indépendante de cet intervalle.

Avec des erreurs de lecture de l'ordre du centième, on ne peut guère compter, dans la mesure des M_λ, sur une approximation supérieure au dixième.

On est conduit, lorsqu'il s'agit de solutions très absorbantes, à augmenter notablement l'intensité I du faisceau absorbé en élargissant la fente du collimateur correspondant. Dans ce cas l'égalité d'éclairement ne peut s'établir avec la cuve remplie de dissolvant pur. On déduit alors M_λ de deux lectures faites sur la solution à étudier et examinée sous deux épaisseurs différentes l et l' : $\alpha_{2\lambda}$ et $\alpha'_{2\lambda}$ étant les angles correspondant à l'égalité d'éclairement dans chacune des deux observations, on peut écrire

$$\begin{aligned}(l'-l)\,M_\lambda &= n\,(l'-l)\,[\delta\,(a_\lambda+a'_\lambda)+(1-\delta)\,b_\lambda]\\ &= 2\,(L\sin\alpha_{2\lambda}-L\sin\alpha'_{2\lambda}),\end{aligned}$$

à condition que la cuve soit, dans les deux déterminations, limitée du côté de la lumière par les mêmes parois et que l'absorption propre au dissolvant sous l'épaisseur $l'-l$ soit négligeable. L'approximation sur M_λ reste d'ailleurs la même que dans le cas précédent.

Cas particulier de la dissociation complète : permanganates.

Une première vérification, la plus simple, est celle de la proposition énoncée par Ostwald : « Dans les électrolytes dont un seul ion est coloré, l'absorption est, à dissociation

complète, indépendante de la concentration et de la nature de l'ion incolore. »

C'est ce qu'exprime la formule (2), dans laquelle on fait

$$a'_\lambda = 0 \qquad \text{et} \qquad \delta = 1$$

et, par suite,

$$n l a_\lambda = 2 (\mathrm{L} \sin \alpha_{1\lambda} - \mathrm{L} \sin \alpha_{2\lambda}),$$

équation qui ne dépend plus que de l'ion coloré que contient l'électrolyte.

Si l'on fait, avec des valeurs différentes de n et avec des ions incolores différents, une série de déterminations d'absorption en maintenant constante l'épaisseur l du liquide traversé, on doit, d'après l'équation qui précède, avoir en coordonnées n et $\mathrm{L} \sin \alpha_{2\lambda}$ une série de points en ligne droite, au degré d'approximation des lectures photométriques.

C'est ce fait géométrique qu'on a cherché à vérifier. La vérification n'est évidemment possible qu'autant que $\alpha_{1\lambda}$ et l sont maintenus rigoureusement constants. La constance de $\alpha_{1\lambda}$ était assurée par deux régulateurs Giroud placés sur les becs servant de sources. Quant à l, c'était l'épaisseur $0^{cm},965$ d'une cuve à parois fixes qui servit à toutes les mesures. Pour que, dans les déterminations successives, cette cuve occupât toujours la même position par rapport au faisceau incident, on l'avait collée verticalement sur une glace de 15^{cm} de côté dont on amenait, au moment de la mesure, les côtés en coïncidence chacun à chacun avec ceux d'une glace identique fixée à la plate-forme du goniomètre.

On choisit, comme électrolytes à comparer, les permanganates de K, Ba et Zn, dont l'ionisation peut être supposée complète à partir de la dilution au $\frac{1}{1000}$ et qui, même pour des dilutions bien supérieures, sont très suffisamment colorés pour se prêter à des mesures quantitatives.

Ostwald, par le procédé déjà indiqué, avait constaté que ces sels ont, aux fortes dilutions, des spectres de même forme. Il restait à vérifier si, pour une radiation déterminée, leurs coefficients d'absorption sont égaux.

Il est évident, d'après les résultats mêmes d'Ostwald, qu'il suffisait de faire cette vérification sur un petit nombre de radiations et que l'identité constatée sur celles-ci pouvait être généralisée à tout le spectre.

On a étudié les radiations vertes, d'absorption moyenne :

$$\lambda_1 = 570^{\mu\mu}, \qquad \lambda_2 = 551^{\mu\mu}, \qquad \lambda_3 = 535^{\mu\mu}, \qquad \lambda_4 = 521^{\mu\mu}.$$

Les $\alpha_{2\lambda}$ se déduisaient de quatre mesures dont on prenait la moyenne. Ces mesures étaient faites alternativement dans le sens des longueurs d'onde croissantes et décroissantes. Sur 18 solutions examinées, 6 de chaque permanganate, c'est-à-dire dans un total de 72 déterminations, la somme S des lectures droite et gauche au nicol mobile a différé au maximum de 1° 20′ de sa valeur moyenne, ce qui donne 40′ pour valeur maxima de $d\alpha$, correspondant pour les $L \sin \alpha_{2\lambda}$ à une approximation de $\frac{1}{50}$ environ.

Les concentrations n des diverses solutions étudiées se déduisaient de la conductibilité à 25°, γ_{25}, de ces solutions, mesurée par rapport au vase à résistances liquides employé, par la formule

$$n = K\gamma_{25} \times \frac{1}{\mu_\infty},$$

dans laquelle K est le facteur constant par lequel il faut multiplier les conductibilités mesurées pour avoir les conductibilités spécifiques correspondantes. Ce facteur, déterminé une fois pour toutes sur une solution à 20 pour 100 d'acide tartrique, est 0,146.

μ_∞ est, d'autre part, la conductibilité moléculaire limite ou, plus exactement, de la solution $\frac{1}{1024}$ éq.-gr. du permanganate en expérience à 25°. Cette grandeur a, d'après Kohlrausch, pour les trois sels étudiés, les valeurs respec-

tives

MnO^4	K.....	$132{,}4 \times 10^{-3}$
	$Ba\frac{1}{2}$.....	$114{,}4 \times 10^{-3}$
	$Zn\frac{1}{2}$.....	$104{,}5 \times 10^{-3}$

Dans le Tableau récapitulatif qui suit, les L_λ représentent les trois premiers chiffres décimaux des log sin $\alpha_{2\lambda}$, les dL_λ les écarts d'ordonnées entre les pointés en n et log sin $\alpha_{2\lambda}$ et les droites moyennes définies par ces pointés. Comme on le voit, ces écarts ne dépassent guère le cinquantième, et leur grandeur est sans relation avec la nature du permanganate qu'on étudie.

MnO^4.	n.	L_{λ_1}.	dL_{λ_1}.	L_{λ_2}.	dL_{λ_2}.	L_{λ_3}.	dL_{λ_3}.	L_{λ_4}.	dL_{λ_4}.
	10^{-3}								
K...	0,462	779	0	668	+12	635	+ 5	602	— 4
	0,352	837	0	767	+ 6	741	0	714	+ 8
	0,602	701	— 1	567	— 5	492	+17	427	—10
	0,623	681	+10	539	— 5	470	+20	403	+11
	0,496	759	+ 1	663	—11	606	+ 2	561	—10
	0,393	821	— 5	739	0	698	+ 6	667	+ 9
$Ba\frac{1}{2}$	0,666	675	— 8	514	— 7	440	+ 9	358	+ 6
	0,417	811	— 8	728	—10	676	+ 6	651	— 3
	0,530	734	+ 8	615	+ 8	570	+ 6	520	0
	0,582	708	+ 6	574	+ 5	516	+12	462	0
	0,455	786	— 4	672	+14	645	+ 1	601	+ 5
	0,339	848	— 3	784	0	751	+ 3	739	— 2
$Zn\frac{1}{2}$	0,633	688	— 3	527	+ 9	491	—11	401	+ 1
	0,405	805	+ 4	718	+10	686	+ 6	664	— 1
	0,547	736	— 4	604	+ 4	554	+ 7	494	+ 7
	0,580	710	+ 4	584	— 3	523	+ 7	462	+ 1
	0,464	775	+ 3	678	0	628	+10	595	+ 1
	0,346	837	+ 4	768	+10	755	— 8	736	— 7

L'égalité d'absorption des trois permanganates complètement dissociés est donc démontrée. Toutefois, pour calculer les coefficients d'absorption a_λ de l'ion MnO^4, et comme second mode de vérification, on a joint aux déterminations précédentes l'étude de six solutions, deux de chaque permanganate, pour lesquelles les $a_{2\lambda}$ étaient

déduits de vingt lectures dont on prenait la moyenne.

Dans ces nouvelles mesures, la somme S était constante à plus de 20′ près; l'approximation était donc notablement plus forte que dans les déterminations précédentes et au moins de l'ordre du $\frac{1}{100}$.

On a, au reste, pour les concentrations et les L_λ moyens de ces nouvelles solutions, la série de valeurs :

MnO^4.	n.	L_{λ_1}.	L_{λ_2}.	L_{λ_3}.	L_{λ_4}.
	10^{-3}				
K....	0,544	712	586	491	426
	0,299	836	786	725	681
$Ba\frac{1}{2}$..	0,451	741	637	567	481
	0,290	829	770	720	676
$Zn\frac{1}{2}$..	0,465	734	605	537	477
	0,200	875	822	793	765

Cela posé, on a pour chaque permanganate la relation

$$(n - n')\,l\,a_\lambda = 2\,(L \sin \alpha'_{2\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

n et n' étant les deux concentrations comparées, $\alpha_{2\lambda}$, $\alpha'_{2\lambda}$ les deux angles correspondants lus au photomètre pour la radiation λ. De cette relation on déduit

$$a_\lambda = \frac{2\,L \sin \alpha'_{2\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda})}{n - n')\,l}.$$

Les valeurs de a_λ ainsi calculées doiven être les mêmes pour les trois permanganates. Il faut toutefois remarquer que ces coefficients, se déduisant par différence de deux quantités approchées au $\frac{1}{100}$, ne peuvent guère être déterminées qu'au $\frac{1}{10}$ et que c'est seulement à ce degré d'approximation qu'on peut espérer constater l'identité d'absorption des trois sels.

Or le Tableau suivant, qui donne les valeurs calculées pour les a_λ, montre qu'au $\frac{1}{10}$ près ils sont bien indépen-

dants de l'ion incolore :

		a_{λ_1}.	a_{λ_2}.	a_{λ_3}.	a_{λ_4}.
MnO^4..	K.....	1050	1690	1980	2160
	$Ba\frac{1}{2}$...	1130	1710	1970	2190
	$Zn\frac{1}{2}$...	1100	1690	2000	2250

Des résultats qui précèdent on est en droit de conclure que, en solution complètement ionisée, les trois permanganates étudiés ont mêmes coefficients d'absorption. Cette constatation n'a toutefois d'intérêt, au point de vue de la théorie des ions, qu'autant que l'identité observée ne se conserve plus lorsque l'ionisation est incomplète. D'où la nécessité d'une nouvelle étude, complétant la précédente, sur les solutions de permanganates incomplètement dissociées.

Dans ce but, on opéra tout d'abord sur de fortes concentrations, variant de 1 à $\frac{1}{100}$ éq.-gr. par litre. L'absorption se déterminait dans des cuves à parois mobiles dont l'épaisseur, très faible, était donnée par celle d'une lame de mica. Mais, soit que les lames employées ne fussent pas à faces parallèles, soit que leur épaisseur fût mal déterminée, les résultats obtenus furent discordants et permirent tout au plus de conclure, conformément aux résultats déjà acquis par Knoblausch et Vernon, que l'absorption des permanganates varie très peu avec la concentration.

Pour se rendre compte aussi exactement que possible du sens de la variation pour les trois sels étudiés, on eut recours à un procédé indirect dont l'avantage était de supprimer l'influence de la concentration et de l'épaisseur de liquide traversé. En principe, ce procédé consiste à comparer, dans la cuve $0^{cm},965$ adoptée pour la première série de mesures, deux solutions très étendues, de même concentration n en permanganate, l'une dans l'eau pure et complètement dissociée, l'autre faite dans une solution

concentrée du nitrate ou du sulfate de même cathion que le permanganate étudié. D'après la théorie des ions, cette seconde solution doit être à l'état d'ionisation incomplète et avoir sensiblement même degré de dissociation δ que la liqueur employée comme dissolvant.

Si $\alpha_{2\lambda}$ et $\alpha'_{2\lambda}$ sont les valeurs de $\alpha_{2\lambda}$ pour les deux solutions, on doit avoir, par suite,

$$2\,(\mathrm{L}\sin\alpha_{1\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha_{2\lambda}) = nla_\lambda$$

et

$$2\,(\mathrm{L}\sin\alpha_{1\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha'_{2\lambda}) = nl\,[\delta\,a_\lambda + (1-\delta)\,b_\lambda],$$

d'où

$$\mathrm{D}_\lambda = \mathrm{L}\sin\alpha_{2\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha'_{2\lambda} = \tfrac{1}{2}\,nl\,(1-\delta)\,(b_\lambda - a_\lambda).$$

Si la molécule n'a pas même couleur que l'ion, les D_λ seront différents de zéro.

Si, d'autre part, les molécules des trois permanganates sont diversement colorées, le rapport des D_λ qui leur correspondent devra varier avec λ.

Il sera d'ailleurs inutile, pour mettre le fait en évidence, de connaître n et δ. On devra seulement viser à rendre cette dernière quantité aussi faible que possible, c'est-à-dire à employer comme dissolvant une liqueur aussi concentrée que possible en sulfate ou nitrate.

Malgré cette précaution, les D_λ sont restés faibles et, sauf pour $(\mathrm{MnO^4})^2\mathrm{Zn}$, de l'ordre des erreurs d'expérience. Aussi a-t-on cherché à conserver aux résultats une certaine valeur de conclusion en multipliant les observations.

Les deux solutions à comparer étaient obtenues par la dissolution d'un même poids p de permanganate dans deux volumes égaux : 1° d'eau pure et 2° de la liqueur concentrée en nitrate ou sulfate de même cathion. Chaque solution donnait lieu à quatre séries de quatre déterminations, la solution étant renouvelée d'une série à l'autre, pour éliminer autant que possible les erreurs de concentration. Pour tenir compte, d'autre part, des causes accidentelles qui

pouvaient modifier l'intensité des deux sources, on alternait les deux solutions en passant d'une série à l'autre.

Les observations ont porté sur les quatre radiations λ'_1 554μμ, $\lambda'_2 = 546\mu\mu$, $\lambda'_3 = 537\mu\mu$, $\lambda'_4 = 530\mu\mu$ et ont donné les résultats suivants :

	$D_{\lambda'_1}$.	$D_{\lambda'_2}$.	$D_{\lambda'_3}$.	$D_{\lambda'_4}$.
MnO^4K (solutions aqueuse et dans $KAzO^3$).	— 11	— 11	+ 5	+ 8
	— 9	+ 18	+ 12	+ 21
	— 4	+ 18	+ 9	+ 3
	— 1	+ 15	+ 9	+ 8
$(MnO^4)^2Ba$ [solutions aqueuse et dans $Ba(AzO^3)^2$].	5	7	11	9
	5	10	8	3
	1	11	11	5
	6	7	3	5
$(MnO^4)^2Zn$ (solutions aqueuse et dans $ZnSO^4$).	16	43	35	27
	16	44	41	26
	18	45	42	26
	16	44	43	27

Il semble résulter de ce Tableau qu'il n'y a pas absolument identité de coloration entre l'ion MnO^4 et les trois molécules de permanganates. D'autre part, pour comparer celles-ci entre elles, il suffit de prendre pour unités les valeurs moyennes des $D_{\lambda'}$, par exemple, et de comparer les valeurs qu'acquièrent, en fonction de ces unités arbitraires, les autres D_λ :

	$D_{\lambda'_1}$.	$D_{\lambda'_2}$.	$D_{\lambda'_3}$.	$D_{\lambda'_4}$.
K.....	— 0,1	1	0,6	0,6
Ba.....	+ 0,4	1	0,8	0,5
Zn.....	+ 0,2	1	0,9	0,6

Ce Tableau semble bien témoigner d'une différence de coloration des trois molécules.

Toutefois, les expériences restent peu concluantes. Il n'y a, en somme, que le sel de zinc pour lequel les deux solutions comparées aient une différence d'absorption certaine, ce qu'on peut, au reste, attribuer à ce que le sulfate

de zinc employé comme dissolvant est moins dissocié que les nitrates de K et Ba.

On peut aussi, sans faire intervenir la couleur des ions, rendre compte des variations observées par une variation d'hydratation des molécules dissoutes, le sel étranger ajouté à la solution intervenant non seulement pour augmenter la concentration effective en permanganate, mais encore comme agent déshydratant plus ou moins énergique suivant sa nature et la quantité ajoutée.

En résumé, il reste acquis que les trois permanganates étudiés ont même absorption en solution très étendue; mais si l'on peut prévoir, d'après les résultats obtenus, que leur coloration se modifie avec la concentration, les variations observées sont si faibles, si mal déterminées que toutes les hypothèses restent possibles et qu'en particulier il n'est pas permis d'affirmer que le changement de coloration ne suit pas la même loi pour chacun des trois sels.

Cas général. — Sels de cuivre.

PRÉLIMINAIRES.

L'étude des permanganates a montré combien il est difficile de tirer des conclusions précises de mesures photométriques dans lesquelles l'auteur limite la comparaison d'une série de sels à un ion commun à celle de leurs solutions complètement dissociées, lorsque les solutions concentrées ne présentent pas à l'œil de différence de coloration bien appréciable ni entre elles, ni avec les solutions étendues. C'est ce qui a lieu pour la plupart des sels à même anion coloré et à cathions incolores et, en particulier, pour la plupart des sels étudiés par Ostwald.

Si l'on veut entreprendre de contrôler par des recherches colorimétriques les théories existantes sur la constitution des électrolytes, on devra comparer de préférence des sels qui, pris isolément, subissent avec la concentration

des variations de coloration notables, soit comme nature, soit comme intensité, et qui, pris dans leur ensemble, diffèrent notoirement de couleur aux fortes concentrations.

C'est le cas des sels de Cu, et particulièrement des cinq qu'on a étudiés :

Nitrate, Sulfate, Acétate, Chlorure et Bromure.

Vernon les cite comme étant de ceux dont le coefficient de variation avec la concentration et la température est le plus considérable. Ils sont, d'ailleurs, à l'exception de l'acétate, très solubles et peuvent, par conséquent, être étudiés dans de larges limites de concentration. Très concentrés, ils présentent comme coloration des apparences nettement distinctes : le sulfate et le nitrate sont bleus, l'acétate bleu verdâtre, le chlorure vert, et le bromure brun. En outre, deux d'entre eux, le chlorure et le bromure, subissent, par le fait de la dilution, un changement de couleur absolument tranché, le premier virant du vert au bleu, le second du brun rouge au vert en passant par le jaune. Enfin, chacun d'eux a un dissolvant organique au moins, et nous verrons quel parti on peut tirer de cette propriété pour l'interprétation de la constitution des solutions.

Les sels de cuivre ont d'ailleurs déjà fait l'objet de nombreuses études colorimétriques.

Sabatier a étudié au spectrophotomètre Crova les solutions de $CuBr^2$ dans l'eau, l'alcool, l'acide bromhydrique et quelques bromures incolores. Il définit la coloration de chacune de ses solutions par la position dans le spectre du minimum d'absorption.

Les solutions aqueuses étendues présentent la couleur générale des sels de Cu (minimum dans le bleu); plus concentrées, elles sont vertes ($\min.\lambda = 0^{\mu},555$); aux fortes concentrations, enfin, elles deviennent rouges et, finalement, brunes, le minimum tendant vers la position limite

$\lambda = 0^{\mu},640$. C'est précisément la place qu'occupe le minimum dans les solutions alcooliques, quelle que soit la concentration. Tenant compte de ce que le bromure anhydre est brun, que son hydrate $CuBr^2, 4H^2O$ est vert, Sabatier interprète les variations de coloration qui précèdent par la présence exclusive du sel anhydre dans l'alcool, la présence simultanée du sel anhydre et de son hydrate dans les solutions aqueuses, le premier étant en proportion d'autant plus considérable que la liqueur est plus concentrée.

D'autre part, en ajoutant à une solution aqueuse brune de $CuBr^2$ de l'acide bromhydrique ou une solution concentrée d'un bromure de K, Na, Li, Ca, Sabatier observe que la liqueur vire au rouge, ce qu'il attribue à la formation de sels doubles particuliers.

En réalité, dans chacune de ses expériences, l'auteur ne tient pas compte d'un facteur important, l'ion Cu, dont la présence a pour effet, comme nous le montrerons, non seulement de diminuer la coloration, mais aussi de changer les conditions d'équilibre entre le sel et son hydrate. Nous verrons en particulier qu'on peut, vraisemblablement, attribuer à un pareil changement les variations de couleur provoquées par l'addition au $CuBr^2$ de bromures étrangers.

C'est en se plaçant à ce dernier point de vue que G. Magnanini avait étudié, en 1891, les mélanges de $(AzO^3)^2Cu$ et de AzO^3H. La coloration des solutions de $(AzO^3)^2Cu$ croît avec la concentration, c'est-à-dire quand le nombre des ions Cu diminue; si donc on compare à une solution normale de $(AzO^3)^2Cu$ une solution de même concentration mais renfermant en outre 3 éq.-gr. de AzO^3H, on devra observer un accroissement dans la coloration, puisque, de ce fait, la dissociation sera diminuée. Or, l'auteur ne constate aucune différence sensible dans la couleur des deux solutions.

Mais, comme le fait remarquer Ostwald dans un compte rendu du travail précédent, la variation de dissociation provoquée est trop faible pour qu'on ne puisse admettre que l'effet produit reste en deçà des limites d'erreur possibles.

Carrara et Minozzi ont de leur côté comparé, en 1897, au point de vue colorimétrique, les solutions de $CuSO^4$ dans l'eau et l'alcool méthylique. Pour chacune de ces deux catégories de solutions, la coloration diminue avec la concentration, mais de façon différente, en sorte que, si l'on construit une courbe avec les coefficients d'absorption comme ordonnées et les concentrations comme abscisses, les deux tracés relatifs à l'eau et à l'alcool se coupent en un point, lequel correspond, d'ailleurs, à une dilution d'autant plus grande que λ est plus petit.

Pour ma part, non seulement je n'ai pas observé de variation sensible dans la couleur des solutions méthyliques, mais encore j'ai obtenu pour ces solutions les mêmes valeurs d'absorption que pour les solutions du sulfate dans la glycérine; autrement dit, la couleur du sel m'a paru dépendre avant tout de son état d'ionisation.

Th. Ewan a publié sur les solutions aqueuses des sels de Cu des études colorimétriques nombreuses dont les résultats sont, pour la plupart, en accord avec la théorie des ions.

Ses premières recherches (1892) portent exclusivement sur le nitrate, le sulfate et le chlorure. Elles se font par la méthode peu sensible de Vierordt (comparaison de la lumière colorée à la lumière blanche). Les concentrations étudiées (en éq.-gr.) varient pour le nitrate de 4,5 à 0,35, pour le sulfate de 2 à 0,2, pour le chlorure de 4 à 0,4. La différence entre les coefficients d'absorption des trois catégories de solutions diminue avec la concentration, en sorte qu'on peut prévoir qu'à grande dilution cette différence est nulle.

En outre, si l'on calcule, d'après les données de l'expérience, les coefficients d'absorption des molécules des trois sels, ces coefficients sont les mêmes pour le chlorure et le nitrate et plus faibles pour le sulfate. Ce résultat est, comme on verra, très sensiblement exact.

En 1894, Ewan compare par le spectrophotomètre de Krüss, et en utilisant les secteurs tournants d'Abney, des solutions plus étendues, dont la concentration est voisine de $\frac{6}{1000}$ à $\frac{8}{1000}$ d'éq.-gr. Les sels comparés sont d'ailleurs plus nombreux et comprennent, outre les précédents, le bromure et l'acétate. A égale concentration, tous les sels étudiés, sauf l'acétate, ont mêmes coefficients d'absorption : l'acétate absorbe davantage, mais la différence diminue par l'addition à la solution d'une petite quantité d'acide acétique, en sorte qu'on peut attribuer cette différence à une dissociation incomplète du sel.

En réalité, aux concentrations qu'indique l'auteur, aucun des cinq sels n'est complètement dissocié, et l'emploi du spectrophotomètre Gouy permet de noter entre eux des différences de coloration sensibles.

C'est, d'ailleurs, ce qu'Ewan reconnaît lui-même en 1895, en publiant une nouvelle série de déterminations sur des solutions beaucoup plus étendues que les précédentes et dont il étudie les variations de coloration avec la dilution. Sauf pour l'acétate, il n'observe pas de variations sensibles, ce qui tient vraisemblablement au peu de sensibilité de la méthode employée et aussi à ce que, aux faibles concentrations, la dissociation varie très lentement avec la dilution.

J'ai repris ces expériences d'Ewan en essayant de leur donner une plus grande précision par l'emploi du spectrophotomètre Gouy, et plus d'ampleur par l'adjonction à l'étude des solutions aqueuses de celle des solutions alcooliques.

Les déterminations colorimétriques ont porté sur les

trois radiations rouges :

$$\lambda_1 = 640^{\mu\mu}, \qquad \lambda_2 = 623^{\mu\mu}, \qquad \lambda_3 = 608^{\mu\mu}$$

et, accessoirement, sur la radiation jaune :

$$\lambda_4 = 559^{\mu\mu}$$

et les deux radiations vertes :

$$\lambda_5 = 527^{\mu\mu}, \qquad \lambda_6 = 500^{\mu\mu}.$$

Pour chaque solution je faisais, comme précédemment, quatre séries de lectures, alternativement dans le sens des longueurs d'onde décroissantes et en sens inverse. Les nombres indiqués sont les moyennes des lectures ainsi faites.

Les cuves employées étaient formées d'un bloc de verre à faces parallèles, serré entre deux glaces et percé d'une ouverture cylindrique, le tout installé dans une gaine de laiton montée à poste fixe. Les mêmes glaces ont servi à toutes les déterminations.

Toutefois, pour l'étude des solutions très étendues, j'utilisais une cuve non démontable de 20^{cm}, pour laquelle je mesurais chaque fois, et au préalable, l'absorption avec dissolvant pur.

Pour les solutions très concentrées et très absorbantes, j'introduisais dans la cuve la plus mince ($1^{cm},034$) des cylindres de verre blanc d'épaisseurs variables, qui permettaient de réduire l'épaisseur de liquide traversée jusqu'à $0^{cm},05$, mais dont l'absorption restait négligeable devant celle de la solution.

Cela posé, la formule (2) donnée précédemment,

$$nl[(a_\lambda + a'_\lambda)\delta + (1-\delta)b_\lambda] = 2(\mathrm{L}\sin\alpha_{1\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha_{2\lambda}),$$

se réduit dans le cas des cinq sels étudiés, dont l'anion est incolore ($a'_\lambda = 0$), à

$$nl[b_\lambda - \delta(b_\lambda - a_\lambda)] = 2[\mathrm{L}\sin\alpha_{1\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha_{2\lambda}]$$

ou, si l'on pose

$$\frac{2}{nl}[\mathrm{L}\sin\alpha_{1\lambda} - \mathrm{L}\sin\alpha_{2\lambda}] = m_\lambda,$$

m_λ étant ce qu'on peut appeler le coefficient d'absorption global de la solution pour λ, à

$$b_\lambda - \delta(b_\lambda - a_\lambda) = m_\lambda \tag{3}$$

équation linéaire en m_λ et δ.

Dans la partie rouge du spectre où se font les déterminations, celles-ci sont approchées au $\frac{1}{100}$, les m_λ, par suite, au $\frac{1}{10}$. Si donc on représente chacune des solutions étudiées par un point de coordonnées m_λ et δ, tous les pointés correspondant à une même valeur de λ devront se trouver, au $\frac{1}{10}$ près, en ligne droite, l'intersection de la droite moyenne, définie par l'ensemble des pointés avec les ordonnées $\delta = 0$, $\delta = 1$, représentant au même ordre d'approximation les coefficients b_λ et a_λ propres à la molécule et à l'ion Cu. Les a_λ ainsi déterminés devront enfin, si l'ion Cu a une individualité propre, être les mêmes pour les cinq sels que l'on compare.

Ce sont ces conséquences géométriques de la théorie des ions que l'on a cherché à vérifier.

Les concentrations étudiées se déduisaient de l'une d'elles, définie par sa densité, et avec laquelle elles étaient dans un rapport connu.

Les δ correspondants se tiraient d'autre part de la formule

$$\delta = 0.146 \times \frac{\gamma_{18}}{n\mu_\infty}, \tag{4}$$

γ_{18} conductibilité à 18° de la solution n étudiée par rapport au vase à résistances liquides employé, μ_∞ conductibilité moléculaire limite du sel, à 18°. Sauf pour $CuBr^2$, μ_∞ m'était fourni par Kohlrausch. Pour $CuBr^2$, je déduisis cette quantité d'une étude

préalable sur les conductibilités moléculaires aux diverses concentrations.

Avant toute expérience faite, je pensais mesurer directement et séparément les coefficients b_λ et a_λ, le premier en étudiant l'absorption d'une solution de l'électrolyte dans un dissolvant organique ($\delta = 0$), le second en étudiant des solutions aqueuses totalement ou presque totalement dissociées ($\delta = 1$). Je croyais pouvoir de cette façon, et en multipliant convenablement les mesures, obtenir ces coefficients avec une grande approximation et, comme vérification, calculer par substitution dans la formule (3) le degré de dissociation d'une solution quelconque. Le résultat du calcul devait être, si la théorie des ions se vérifiait, identique à celui qui se déduisait de la mesure des conductibilités. Mais l'expérience me montra que dans aucun cas cette identité n'existait et qu'il fallait nécessairement admettre que les dissolutions organiques et les dissolutions aqueuses ne renferment pas la même molécule.

Voici, au reste, les principales conclusions qui se tirent d'elles-mêmes des résultats développés dans la suite de ce travail et qui, toutes, sont conformes à la théorie des ions :

1° La couleur des solutions organiques est, à l'ordre près d'approximation des mesures photométriques, indépendante de la concentration ;

2° Lorsque le sel a deux dissolvants organiques, il a même couleur dans chacun d'eux ;

3° Si les solutions aqueuses virent de couleur avec la dissolution (chlorure et bromure), le coefficient global m_λ varie d'abord linéairement avec δ, puis, lorsque n a dépassé une certaine limite, le point figuratif quitte la droite précédente et, à partir de ce moment, la coloration varie d'une façon quelconque mais continue, et semble tendre, pour $\delta = 0$, vers celle des solutions organiques ;

4° Si les solutions aqueuses conservent la même apparence de couleur à toutes concentrations (nitrate, sulfate), le point figuratif ($m_\lambda \delta$) reste constamment sur une même droite. Mais dans ce cas, en additionnant d'une petite quantité d'eau la solution alcoolique du sel, celle-ci présente immédiatement la couleur des solutions aqueuses ;

5° Pour les cinq sels étudiés, les valeurs de a_λ obtenues pour une même radiation sont égales à l'ordre d'approximation calculé ;

6° En additionnant une solution aqueuse étendue d'une solution concentrée d'un sel incolore de même anion, la valeur de m_λ se modifie et se rapproche de celle des solutions organiques.

Nitrate de cuivre.

I. — Solutions aqueuses.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration n_1, laquelle, d'après la valeur de sa densité à 15°, est de 1,18 éq.-gr.

La conductibilité moléculaire limite du sel est, d'autre part, d'après Kohlrausch, 119×10^{-3} à 18°.

De ces données et de la mesure des conductibilités des solutions étudiées, on déduit par la formule (4) les degrés de dissociation correspondants.

Dans le Tableau suivant, les n, δ, m_{λ_1}, m_{λ_2}, m_{λ_3}, représentent respectivement les concentrations, degrés de dissociations et coefficients d'absorption globaux pour λ_1, λ_2, λ_3 des diverses solutions examinées :

		$m\lambda_1$.		$m\lambda_2$.		$m\lambda_3$.	
n.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$4n_1$	0,23	1,86	1,86	1,42	1,41	1,10	1,08
$2n_1$	8,38	1,83	1,76	1,33	1,33	1,02	1,03
$1n_1$	0,49	1,69	1,68	1,26	1,26	0,97	0,99
$0,5n_1$	0,60	1,59	1,60	1,17	1,20	0,95	0,95
$0,3n_1$	0,64	1,56	1,57	1,20	1,17	0,95	0,93
$0,2n_1$	0,67	1,56	1,55	1,16	1,16	0,94	0,92
$0,1n_1$	0,72	1,51	1,51	1,11	1,13	0,89	0,90
$0,01n_1$	0,88	1,37	1,40	1,04	1,04	0,84	0,84

En coordonnées δ et m_λ, les trois groupes de coefficients obtenus se rangent autour de trois droites moyennes qui définissent pour valeurs des a_λ et b_λ correspondants :

a.	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ.....	1,31	0,97	0,79
b_λ.....	2,02	1,54	1,17

On a calculé à l'aide de ces valeurs et par la formule (3) les m_λ correspondant à chacune des solutions étudiées. Les nombres ainsi déterminés ont été rapprochés des nombres directement mesurés dans le Tableau qui précède et n'en diffèrent pas, comme on peut voir, de plus du $\frac{1}{10}$.

II. — Solutions alcooliques.

Elles sont bleues comme les solutions aqueuses, mais plus absorbantes. De prime abord on pourrait imputer la différence à la présence dans les solutions aqueuses, à côté de la molécule, de l'ion Cu dont l'absorption est, comme nous venons de le voir, inférieure à celle de la molécule complète. Mais l'étude spectrophonométrique montre que le phénomène est en réalité plus complexe et ne peut s'expliquer que par une différence de constitution des deux molécules dissoutes.

L'examen photométrique a porté sur quatre solutions : l'une demi-normale, les autres de concentrations

$$\frac{n_1}{10}, \quad \frac{6\,n_1}{100}, \quad \frac{n_1}{100},$$

n_1 ayant même valeur que pour les solutions aqueuses.

Les coefficients d'absorption de ces solutions, que nous représenterons par B_λ, sont respectivement

n.	B_{λ_1}.	B_{λ_2}.	B_{λ_3}.
$0{,}5\,n_1$	4,74 — 0,06	3,63 — 0,09	2,53 — 0,11
$0{,}1\,n_1$	4,74 + 0,11	3,63 — 0,01	2,53 — 0,14
$0{,}05\,n_1$	4,74 + 0,06	3,63 + 0,10	2,53 + 0,23
$0{,}01\,n_1$	4,74 — 0,13	3,63	2,53

Ces coefficients sont notablement supérieurs aux b_λ calculés pour les solutions aqueuses. D'autre part, non seulement ils ne diffèrent pas de plus du $\frac{1}{10}$ de leurs valeurs moyennes, mais encore les écarts suivent une loi quelconque, sans relation apparente avec la dilution. On peut, par suite, les considérer comme accidentels et admettre que, dans les limites où l'on a opéré, l'absorption des solutions alcooliques est constante.

Cette conclusion se tire également de l'étude comparée de cinq solutions dont les concentrations, variant en progression arithmétique, peuvent être respectivement représentées par

$$9n_2, \quad 8n_2, \quad 7n_2, \quad 6n_2, \quad 5n_2,$$

avec $n_2 = 0,0281$ éq.-gr. Ces solutions, étant examinées sous une même épaisseur $0^{cm},965$, on doit trouver, si la couleur dans l'alcool est indépendante de la concentration, pour valeurs des L sin $\alpha_{2\lambda}$ correspondant à une même radiation, des nombres variant également en progression arithmétique. Or voici la série des différences premières D_λ de ces L sin $\alpha_{2\lambda}$ pour λ_1, λ_2 et λ_3 :

$D_{2\lambda_1}$.	$D_{2\lambda_2}$.	$D_{2\lambda_3}$.
$63 + 3$	$50 + 2$	$37 + 1$
$63 - 5$	$50 - 3$	$37 - 1$
$63 + 6$	$50 + 5$	$37 - 2$
$63 - 4$	$50 - 2$	$37 + 3$

Comme on le voit, elles ne s'écartent pas de plus du $\frac{1}{10}$ de leurs valeurs moyennes, lesquelles définissent d'ailleurs, pour les B_λ moyens des solutions étudiées,

$$B_{\lambda_1} = 4,65, \quad B_{\lambda_2} = 3,68, \quad B_{\lambda_3} = 2,73,$$

c'est-à-dire des nombres égaux au $\frac{1}{10}$ près à ceux précédemment obtenus.

III. — Mélanges d'eau et d'alcool.

De l'étude qui précède il résulte que, à concentrations égales, les *solutions alcooliques* de nitrate de Cu sont

environ deux fois plus colorées que ne le serait une solution aqueuse supposée non dissociée. Deux hypothèses peuvent être présentées pour expliquer cette différence notable de coloration : l'une qui consiste à faire jouer au dissolvant un rôle, d'ailleurs assez mal déterminé, dans la coloration des corps qu'il tient en dissolution, l'autre qui suppose simplement l'existence, dans les deux catégories de solutions, de deux molécules différentes, plus exactement deux hydrates différents de la molécule dissoute.

Katz, étudiant en 1898 au photomètre Glan les dissolutions d'un grand nombre de matières organiques colorées telles qu'éosine, cyanine, vert brillant, etc., dans l'alcool, l'amylalcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le terpentinol, observa que les coefficients d'absorption relatifs à une substance déterminée subissaient de très grandes variations lorsqu'on passait d'un dissolvant à l'autre, variations pouvant aller de 1 à 20.

Il semblerait bien résulter de ces mesures que le dissolvant intervient pour une part importante dans la coloration des corps dissous.

Toutefois, et sans vouloir généraliser dans un sens ou dans l'autre, on peut dire que le rôle du dissolvant est assez effacé en ce qui concerne les sels de Cu et que la différence de coloration observée entre les solutions alcooliques et les solutions aqueuses est bien plutôt le fait d'une différence d'hydratation des molécules dissoutes. La preuve en est que, si l'on ajoute à une solution alcoolique une petite quantité d'eau, les coefficients d'absorption prennent immédiatement, dans le cas du nitrate, une valeur moitié de leur valeur primitive, alors que, si le dissolvant jouait lui-même un rôle, la coloration devrait subir une baisse progressive, en rapport avec la quantité d'eau ajoutée.

Ci-dessous sont indiqués les coefficients d'absorption de trois solutions de même concentration (0,1 éq.-gr.), l'une dans un mélange de 1 partie d'eau et 4 d'alcool,

la seconde dans un mélange de 4 parties d'eau pour 1 d'alcool, la troisième faite dans l'eau pure :

	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
$\frac{1}{5}$ Eau.....	2,16	1,61	1,08
$\frac{4}{5}$ Eau.....	1,78	1,44	1,03
Eau pure.	1,45	1,07	0,81

Si l'on rapproche ces coefficients des B_λ, b_λ et a_λ correspondants, on constate que la solution à 1 partie d'eau, qui est probablement très peu dissociée, a sensiblement la couleur caractéristique de la molécule des solutions aqueuses et que les différences de coloration entre cette solution et les deux autres sont assez faibles pour être uniquement attribuées à un accroissement du degré de dissociation.

Sulfate de cuivre.

I. — Solutions aqueuses.

De la mesure de la densité à 18° d'une solution à 5 pour 100 du sel solide expérimenté, il résulte que celui-ci a bien la composition théorique $CuSO^4.5H^2O$.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

		$m\lambda_1$		$m\lambda_2$		$m\lambda_3$	
n.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
2	0,17	1,76	1,76	1,29	1,33	1,01	1,01
1	0,22	1,70	1,73	1,35	1,31	1,00	0,99
0,5	0,26	1,74	1,71	1,31	1,29	1,00	0,98
0,3	0,30	1,68	1,68	1,22	1,27	0,97	0,97
0,2	0,33	1,70	1,66	1,20	1,25	0,97	0,96
0,1	0,38	1,66	1,64	1,24	1,23	0,95	0,94
0,02	0,53	1,55	1,55	1,16	1,16	0,90	0,90
0,01	0,61	1,50	1,50	1,15	1,12	0,86	0,87

Si, pour chaque λ, on pointe les diverses lectures dans le système m_λ, δ et que l'on mène la droite qui laisse à égale distance les pointés extrêmes, les trois droites ainsi tracées définissent pour les a_λ et b_λ correspondants le valeurs :

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ.....	1,28	0,98	0,75
b_λ.....	1,86	1,41	1,06

Dans le Tableau ci-dessus, on a mis, comme pour le nitrate, en regard les m_λ observés et les m_λ calculés d'après les valeurs qui précèdent. Dans ce cas encore les écarts ne dépassent pas le dixième.

II. — Solutions méthyliques.

La solution de $CuSO^4$ dans l'alcool méthylique est d'un vert bleuâtre; sa couleur est sensiblement constante à toutes concentrations, dans les limites, d'ailleurs peu étendues, de solubilité du sel. C'est ce qui résulte de mesures faites sur des solutions 0,1, 0,05, 0,01 éq.-gr.

La solution 0,1, étudiée successivement sous les trois épaisseurs $1^{cm},034$, $1^{cm},930$, $3^{cm},063$, a fourni pour les B_λ les trois séries de valeurs :

B_{λ_1}.	B_{λ_2}.	B_{λ_3}.
2,87 ± 0,13	2,04 ± 0,14	1,45 ± 0,01
2,87 ± 0,06	2,04 ± 0,09	1,45 ± 0,04
2,87 ± 0,06	2,04 ± 0,06	1,45 ± 0,02

La solution 0,05, examinée sous les deux épaisseurs $1^{cm},930$ et $3^{cm},063$, a donné d'autre part :

B_{λ_1}.	B_{λ_2}.	B_{λ_3}.
2,86 ± 0,02	2,10 ± 0,08	1,48 ± 0,07
2,86 ± 0,02	2,10 ± 0,09	1,48 ± 0,07

Enfin la solution 0,01, examinée sous l'épaisseur de 20^{cm}, a pour coefficients :

$$B_{\lambda_1} = 2,88 \qquad B_{\lambda_2} = 2,12 \qquad B_{\lambda_3} = 1,47$$

Si l'on compare les valeurs des B_λ trouvées pour ces diverses solutions, on voit qu'elles ne présentent pas avec leurs valeurs moyennes

$$B_{\lambda_1} = 2,87, \qquad B_{\lambda_2} = 2,09, \qquad B_{\lambda_3} = 1,47$$

des écarts supérieurs à ceux qu'on observe entre les diverses déterminations faites sur une même solution, et que d'ailleurs ces écarts n'ont aucune relation avec la variation de concentration.

III. — Solutions glycériques.

Ces solutions ont la même apparence que les précédentes. L'identité des deux colorations est d'ailleurs confirmée par les mesures quantitatives. On a trouvé, par exemple, pour les coefficients d'absorption d'une solution bicentime, les valeurs

$$B\lambda_1 = 2,88, \qquad B\lambda_2 = 2,15, \qquad B\lambda_3 = 1,43,$$

égales, comme on le voit, au degré d'approximation des mesures aux valeurs moyennes trouvées pour les solutions méthyliques.

Au même ordre d'approximation, la couleur des solutions glycériques est indépendante de la concentration. C'est ce qui résulte nettement de la mesure des absorptions pour λ_1, λ_2 et λ_3, d'une série de solutions dont les concentrations, variant en progression arithmétique, étaient représentées par

$$8n_1, \quad 7n_1, \quad 6n_1, \quad 5n_1 \quad \text{et} \quad 4n_1$$

avec $n_1 = 0,0595$ éq.-gr.

Ces solutions étant examinées sous la même épaisseur $0^{cm},965$, on trouvait, pour les différences premières des $\log \sin \alpha_{2\lambda}$ successifs, la série de nombres

$D\lambda_1$.	$D\lambda_2$.	$D\lambda_3$.
$79 + 1$	$60,5 - 1,5$	$41,5 - 1,5$
$79 - 6$	$60,5 + 0,5$	$41,5 + 0,5$
$79 + 5$	$60,5 - 0,5$	$41,5 + 2,5$
79	$60,5 + 1,5$	$41,5 - 1,5$

Ces différences sont, au dixième près, constantes, et leurs valeurs moyennes définissent comme coefficients d'absorption des solutions glycériques

$$B\lambda_1 = 2,79, \qquad B\lambda_2 = 2,14, \qquad B\lambda_3 = 1,46,$$

c'est-à-dire les mêmes coefficients que ceux des solutions étendues (solution bicentime).

IV. — Mélanges d'eau et d'alcool méthylique ou de glycérine.

La couleur verte des dissolutions de $CuSO^4$ dans l'alcool méthylique et la glycérine ne peut évidemment se déduire de celle de solutions aqueuses par élimination de l'ion Cu, puisque, d'après les résultats précédemment acquis, cette élimination aurait précisément pour effet de renforcer la couleur déjà nettement bleue de ces dernières solutions.

Il faut donc admettre l'existence de molécules différentes dans ces diverses catégories de solutions. D'ailleurs l'identité de coloration des solutions méthyliques et glycériques semble prouver que la coloration n'en est point due à une combinaison entre le sel et le dissolvant.

Comme pour le nitrate de cuivre, on est conduit à attribuer la différence observée entre les solutions organiques et les solutions aqueuses à l'existence, dans ces deux catégories de solutions, de deux hydrates différents du sel dissous.

En ce qui concerne tout au moins l'alcool méthylique, cette hypothèse se trouve justifiée par la série de faits suivants :

1° Le sulfate anhydre est insoluble dans l'alcool méthylique, alors qu'il devrait l'être au même titre et même plus aisément que l'hydrate à 5^{mol} d'eau, si la dissolution avait pour résultat de déterminer la formation d'un composé en proportions définies du sel et de son dissolvant;

2° Le mélange complexe du $CuSO^4, 5H^2O$ bleu, $CuSO^4, 4H^2O$ vert et $CuSO^4$ blanc qu'on obtient par dessiccation incomplète du sulfate finement pulvérisé, mélange de couleur bleu verdâtre, traité par l'alcool méthylique laisse uniquement comme résidu le sulfate blanc. La solution obtenue a, d'ailleurs, même coloration que celle qu'on réalise par dissolution directe du sel à $5H^2O$.

3° Si l'on ajoute progressivement de l'eau à une dissolution méthylique, on obtient une liqueur, d'ailleurs

instable et qui laisse assez rapidement déposer des cristaux bleus, mais dont la couleur vire au bleu même pour une petite quantité d'eau ajoutée, au lieu de se modifier d'une façon progressive.

On a comparé, par exemple, sous la même épaisseur $0^{cm},965$, cinq solutions de même concentration et faites dans des dissolvants ayant respectivement pour composition :

Alcool, 4 parties d'alcool et 1 partie d'eau, 2 parties d'alcool et 3 parties d'eau, 1 partie d'alcool et 4 parties d'eau, eau.

Or voici les valeurs L_λ des $\log \sin \alpha_{2\lambda}$ mesurées sur ces cinq solutions :

	$L\lambda_1$.	$L\lambda_2$.	$L\lambda_3$.	$L\lambda_5$.	$L\lambda_6$.
Alcool.....	455	689	804	837	865
$\frac{1}{5}$ Eau.....	538	753	821	858	889
$\frac{3}{5}$ Eau.....	557	754	828	859	894
$\frac{4}{5}$ Eau.....	562	759	825	859	893
Eau.....	562	766	824	864	899

Le saut de beaucoup le plus important se trouve entre la première et la seconde solution. Les différences entre les solutions qui suivent sont très faibles et peuvent être vraisemblablement attribuées au passage progressif des molécules à l'état d'ions.

De cette étude on peut conclure que les solutions méthyliques sont colorées par l'hydrate $CuSO^4, 4H^2O$ alors que les solutions aqueuses doivent leur couleur, partie à l'ion Cu, partie à l'hydrate $CuSO^4, 5H^2O$.

De l'identité de coloration des solutions glycérique et méthylique on déduira que toutes deux sont, d'autre part, colorées par le même hydrate $CuSO^4, 4H^2O$.

Toutefois, il est à noter que les solutions glycériques, même étendues d'eau, conservent fort longtemps leur couleur verte. Voici, par exemple, les m_λ de trois solutions de même concentration, l'une dans l'eau pure, une seconde dans la glycérine pure, la troisième dans un mé-

lange de 1 partie de glycérine pour 2 parties d'eau :

	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
Eau	1,58	1,18	0,92
Glycérine	2,91	2,10	1,46
2 Eau + 1 glycérine	2,47	1,81	1,32

La différence entre les deux dernières solutions est, comme on le voit, assez faible et peut être attribuée soit à un commencement d'ionisation, soit à un commencement de transformation de l'hydrate à $4H^2O$ en hydrate à $5H^2O$.

Quel est le rôle du dissolvant organique dans la transformation de l'hydrate bleu en hydrate vert? Cette transformation doit être attribuée à l'action déshydratante du dissolvant, qui entre en conflit avec l'affinité du sel pour l'eau et abaisse le degré d'hydratation de celui-ci.

La preuve en est que, si l'on additionne une solution aqueuse de $CuSO^4$ d'un corps avide d'eau tel que SO^4H^2, la couleur bleue de la solution tourne peu à peu au vert.

En additionnant, par exemple, 10^{cm^3} d'une solution normale de sulfate, d'acide sulfurique pur, goutte à goutte, la solution reste bleue tant que la quantité d'acide ajoutée est inférieure à 20^{cm^3}; à partir de ce moment, elle vire progressivement au vert; elle est franchement verte pour 40^{cm^3} d'acide et a alors pour coefficients d'absorption

$$m\lambda_1 = 2,53, \qquad m\lambda_2 = 1,90, \qquad m\lambda_3 = 1,41,$$

c'est-à-dire à peu près ceux des solutions organiques; si l'on augmente la quantité d'acide, le sulfate se déshydrate davantage et précipite peu à peu sous forme de sulfate anhydre blanc.

Cette analogie dans les phénomènes provoqués par l'acide sulfurique et les dissolvants organiques permet d'attribuer la différence d'action de l'eau sur les solutions méthylique et glycérique à une différence dans l'activité déshydratante de ces deux dissolvants, l'alcool étant un déshydratant moins énergique que la glycérine, de même que celle-ci l'est moins que l'acide sulfurique.

Acétate de cuivre.

I. — Solutions alcooliques.

Pour la commodité de l'interprétation, nous commencerons par l'étude des solutions alcooliques.

Ces solutions sont d'un vert sombre et très absorbantes. Dans les limites assez restreintes de solubilité de l'acétate dans l'alcool, la coloration paraît être indépendante de la concentration. C'est ce qui résulte de mesures faites sur les solutions $\frac{n_1}{4}$, $\frac{n_1}{8}$, $\frac{n_1}{40}$, n_1 déterminé par la densité de la solution aqueuse correspondante ayant pour valeur 0,568 éq.-gr. Ces solutions ont respectivement pour coefficients d'absorption

n.	$B\lambda_1$.	$B\lambda_2$.	$B\lambda_3$.
$\frac{n_1}{4}$	62,4	50,5	41,3
$\frac{n_1}{8}$	61,5	51,0	40,0
$\frac{n_1}{40}$	61,6	49,0	41,0

D'autre part, en comparant dans la cuve $0^{cm},965$ les absorptions de cinq solutions de concentrations

$$10n_2,\quad 9n_2,\quad 8n_2,\quad 7n_2,\quad 6n_2,$$

avec $n_2 = 0,004$ éq.-gr., on trouve pour les différences premières des $\log \sin \alpha_{2\lambda}$ les valeurs successives

$D\lambda_1$.	$D\lambda_2$.	$D\lambda_3$.
118 — 3	101 + 3	82 — 3
118 — 1	101 — 1	82 — 1
118	101 — 3	82 + 7
118 + 4	101	82 — 2

qui, à plus de $\frac{1}{10}$ près, sont égales à leurs valeurs moyennes, lesquelles déterminent d'ailleurs, pour les $B\lambda$ des solutions examinées, la série des nombres

$$B\lambda_1 = 61,1,\qquad B\lambda_2 = 52,3\qquad B\lambda_3 = 42,5,$$

égaux, au degré d'approximation des mesures, à ceux précédemment obtenus.

Ces diverses mesures donnent, comme valeurs moyennes des B_λ,

$$B_{\lambda_1} = 61,6, \qquad B_{\lambda_2} = 50,7, \qquad B_{\lambda_3} = 41,2.$$

II. — Solutions aqueuses.

Les solutions aqueuses d'acétate de Cu sont bleues et beaucoup moins absorbantes que les précédentes. Les résultats des déterminations faites sur ces solutions sont rassemblés dans le Tableau suivant :

		$m\lambda_1$		$m\lambda_2$		$m\lambda_3$	
n.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$1 \times n_1$	0,14	7,94	7,04	6,54	5,54	5,29	4,08
0,5.... »	0,21	7,02	6,58	5,62	5,17	4,29	3,82
0,25... »	0,29	6,17	6,03	4,76	4,75	3,52	3,52
0,05... »	0,51	4,58	4,58	3,66	3,60	2,83	2,66
0,025.. »	0,63	3,59	3,74	2,72	2,96	2,00	2,20
0,0125. »	0,73	3,17	3,17	2,42	2,44	1,81	1,81

En coordonnées δ et $m\lambda$, les quatre solutions les plus étendues donnent quatre séries de trois points répartis sensiblement sur trois droites qui déterminent pour les a_λ et b_λ les valeurs

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ	1,30	1,00	0,75
b_λ	7,95	6,25	4,60

Si l'on calcule d'après les valeurs ainsi déterminées celles des m_λ correspondant aux six solutions examinées et qu'on rapproche les résultats du calcul de ceux que donnaient les observations directes (*voir* le Tableau précédent), on constate que les écarts, qui n'excèdent pas le $\frac{1}{10}$ pour les quatre solutions les plus étendues, dépassent notablement cette limite pour la solution $\frac{n_1}{2}$ et sont encore plus considérables pour la solution n_1.

Ce fait nouveau peut être interprété de deux façons. On peut supposer, en premier lieu, que, aux fortes dilutions, l'acétate est dissocié hydrolytiquement d'une façon complète, en sorte que les b_λ déterminés par les droites précédentes correspondent non à la molécule $(C^2H^3O^2)^2Cu$, mais à la base $Cu(OH)^2$. Aux concentrations plus fortes l'hydrolyse serait incomplète et la portion d'acétate non décomposée relèverait la couleur de la solution.

En second lieu, on peut ne pas faire intervenir la dissociation hydrolytique et supposer que l'accroissement anormal de la coloration aux fortes concentrations est dû à un commencement de transformation de l'hydrate des solutions aqueuses en un autre moins riche en eau et qui pourrait être l'hydrate très coloré des solutions alcooliques.

Nous allons déduire de l'étude de solutions renfermant un mélange d'acétate et d'acide acétique que cette seconde hypothèse est celle qui rend le mieux compte des faits observés.

III. — Solutions acétiques.

On a comparé cinq solutions de même concentration en acétate $\left(\frac{n_1}{4}\right)$ et renfermant respectivement 60, 40, 20, 10 et 5 pour 100 d'acide acétique cristallisable. Leurs coefficients sont respectivement

Pour 100 d'acide.	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
60	27,2	23,6	16,6
40	8,15	6,50	5,30
20	7,40	5,97	4,94
10	6,55	5,11	4,23
5	6,36	5,00	4,01

Comme on le voit, ces coefficients tendent, lorsque la quantité d'acide ajoutée augmente, à se rapprocher, comme ordre de grandeur, des coefficients propres aux solutions alcooliques. Or, l'accroissement de couleur provoqué par l'addition d'acide ne peut être attribué ni à une dimi-

nution du degré d'ionisation, ce degré restant très faible pour toutes les solutions étudiées, ni à une diminution de l'hydrolyse, la quantité minima (5 pour 100) d'acide ajoutée étant plus que suffisante pour supprimer l'hydrolyse de l'acétate, supposée complète à la dilution employée. On ne peut vraisemblablement attribuer les variations de couleur observées qu'à une déshydratation progressive de l'acétate sous l'influence de l'acide acétique, et à sa transformation en un hydrate moins riche en eau que celui des solutions aqueuses étendues et qui est probablement celui que renferment les solutions alcooliques.

Cette dernière hypothèse semble, du reste, justifiée par le fait suivant. Si l'on calcule, dans la solution à 60 pour 100 d'acide, la proportion relative des deux hydrates par la relation

$$m_\lambda = x B_\lambda + (1 - x) b_\lambda,$$

on trouve, en effectuant le calcul sur λ_1,

$$x = 0,35.$$

Si l'on remplace alors x par 0,35 dans les équations analogues relatives à λ_2 et λ_3, en considérant m_λ comme inconnu, on calcule

$$m_{\lambda_2} = 22,2, \qquad m_{\lambda_3} = 17,6,$$

valeurs qui, à l'ordre d'approximation des mesures, sont bien égales à celles qu'on déduit de l'étude directe de la solution.

Chlorure de cuivre.

De la densité d'une solution contenant par litre $145^g,7$ de sel solide ($d_{170} = 1,100$) on conclut que celui-ci a bien la composition théorique $CuCl^2, 2H^2O$.

I. — Solutions alcooliques.

Les solutions alcooliques de $CuCl^2$ sont vertes. Les solutions normale, bidécime, décime et centime ont res-

pectivement pour coefficients d'absorption

n.	$B\lambda_1$.	$B\lambda_2$.	$B\lambda_3$.
1	3,59	2,93	2,12
0,2	3,78	2,78	2,10
0,1	3,53	2,89	2,13
0,01	3,62	2,85	2,08

D'autre part, la série de concentrations en progression arithmétique

$$6n_1,\quad 5n_1,\quad 4n_1,\quad 3n_1,\quad 2n_1,$$

avec $n_1 = 0,0775$ éq.-gr., comparées sous l'épaisseur $0^{cm},965$, donnent pour les différences premières des $L \sin \alpha_{2\lambda}$ la suite de valeurs

$D\gamma_1$.	$D\lambda_2$.	$D\gamma_3$.
133 — 2	107 — 1	81 — 3
133 — 1	107 — 1	81 — 1
133 + 3	107 — 3	81 + 4
133 — 2	107 + 7	81 — 1

égales, au $\frac{1}{10}$ près, à leurs moyennes, lesquelles définissent pour coefficients moyens des solutions étudiées

$$B\lambda_1 = 3,53,\qquad B\lambda_2 = 2,86,\qquad B\lambda_3 = 2,16.$$

De ces données on peut conclure que, entre 1 et 0,01 éq.-gr. par litre, les solutions acooliques conservent la même couleur, les écarts avec les valeurs moyennes

$$B\lambda_1 = 3,61,\qquad B\lambda_2 = 2,86,\qquad B\lambda_3 = 2,12$$

ne dépassant pas, en effet, le $\frac{1}{10}$ et ne présentant, d'autre part, aucune relation nette avec les changements de concentration.

II. — Solutions aqueuses.

Les solutions aqueuses du $CuCl^2$ sont vertes jusqu'à la concentration de 4 éq.-gr. environ, bleues pour les dilutions supérieures. Les concentrations étudiées ont varié de 8 à 0,01 éq.-gr. Voici, au reste, la série de ces concen-

trations avec leurs degrés de dissociation et les m_λ correspondants :

		$m\lambda_1$		$m\lambda_2$		$m\lambda_3$	
n.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
8.....	0,09	3,08	2,01	2,50	1,40	1,80	1,01
6.....	0,14	2,77	1,98	2,01	1,38	1,40	1,00
4.....	0,24	1,92	1,90	1,29	1,34	0,99	0,97
0,820....	0,46	1,70	1,73	1,28	1,24	0,90	0,90
0,675....	0,48	1,72	1,72	1,23	1,23	0,86	0,89
0,197....	0,67	1,57	1,57	1,10	1,15	0,90	0,84
0,103....	0,72	1,46	1,53	1,10	1,13	0,80	0,82
0,0197...	0,89	1,44	1,40	1,06	1,06	0,76	0,77
0,0103...	0,91	1,38	1,38	1,08	1,05	8,78	0,76

En coordonnées m_λ et δ, les sept dernières solutions définissent trois droites à l'aide desquelles on calcule

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ.....	1,31	1,01	0,74
b_λ.....	2,08	1,44	1,04

Les m_λ calculés à l'aide de ces valeurs ne diffèrent pas de plus de $\frac{1}{10}$ des m_λ observés en ce qui concerne les sept solutions les plus étendues. Pour les solutions octa- et hexanormales, lesquelles sont franchement vertes, les deux groupes de valeurs s'écartent au contraire notablement (*voir* le Tableau qui précède), mettant ainsi en évidence le changement de coloration observé. Ce changement rapproche, d'ailleurs, d'aspect les solutions aqueuses et les solutions alcooliques. Il peut être attribué à un commencement de transformation de l'hydrate des solutions étendues en un hydrate moins riche en eau et qui serait celui des solutions alcooliques.

Au surplus si, admettant cette manière de voir, on calcule pour les solutions octa- et hexanormales et sur la radiation λ_2, par exemple, la proportion d'hydrate alcoolique qu'elles contiennent par la relation

$$m_{\lambda_2} = \delta a_{\lambda_2} + x B_{\lambda_2} + (1 - \delta - x) b_{\lambda_2},$$

on trouve pour x les valeurs 0,73 et 0,40, lesquelles, por-

tées dans les relations analogues relatives à λ_1 et λ_3, donnent pour m_{λ_1} et m_{λ_2} les valeurs :

n.	m_{λ_1}.	m_{λ_2}.
8.....	3,20	1,83
6.....	2,69	1,47

égales, au dixième près, à celles qu'ont données les observations directes.

III. — Mélanges de chlorure de cuivre et d'électrolytes étrangers.

Le changement de couleur des solutions aqueuses de $CuCl^2$ avec la concentration conduit naturellement à chercher s'il existe une relation nécessaire entre l'ionisation de ces solutions et la transformation des deux hydrates bleu et vert l'un dans l'autre, autrement dit si, dans la relation

$$m_\lambda = \delta a_\lambda + x B_\lambda + (1 - \delta - x) b_\lambda,$$

δ étant fixé, x et m_λ le sont aussi.

Il suffit, pour s'en rendre compte, de modifier la valeur de δ par l'addition au chlorure de Cu d'un autre électrolyte et de noter les variations correspondantes des m_λ.

Or, en premier lieu, si l'on prépare une solution décime de $CuCl^2$ dans une liqueur contenant 40 pour 100 de $ZnCl^2$, liqueur dont le degré de dissociation est 0,09 d'après Kohlraush, la solution réalisée est verte. Le degré de dissociation de la solution peut être considéré comme égal à celui, 0,09, du dissolvant employé. La solution a d'ailleurs comme m_λ :

$$m_{\lambda_1} = 3,00, \qquad m_{\lambda_2} = 2,44, \qquad m_{\lambda_3} = 1,67,$$

c'est-à-dire sensiblement ceux de la solution octanormale, dont le degré de dissociation est précisément aussi 0,09. Il semble donc que, dans ce cas particulier tout au moins, la dissociation a seule réglé la coloration.

Mais d'autres mesures vont nous montrer qu'on aurait tort de généraliser cet accord, qui n'est probablement que fortuit. Si l'on réalise en effet deux solutions tétranormales de $CuCl^2$ dans des liqueurs contenant respectivement 1 et 3 éq.-gr. de KCl par litre, on observe que les solutions ainsi préparées, au lieu d'être bleues comme la solution tétranormale dans l'eau pure, sont, la seconde franchement verte, la première d'un vert bleuâtre. Or les dissolvants employés ont respectivement pour degrés de dissociation 0,75, 0,67; ils n'ont pu qu'augmenter celui du $CuCl^2$ qui, en solution tétranormale dans l'eau pure, est seulement 0,24.

Si donc l'ionisation réglait seule la coloration, les deux solutions auraient dû rester bleues. Ces solutions ont d'ailleurs pour coefficients d'absorption :

	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
1 — 4 $Cu\frac{1}{2}Cl$, KCl.....	2,43	1,90	1,39
2 — 4 $Cu\frac{1}{2}Cl$, 3 KCl....	2,50	1,98	1,51

Si l'on admet que la solution 2, qui est verte, renferme uniquement le $CuCl^2$ à l'état d'hydrate vert et que, dans cette hypothèse, on calcule son degré de dissociation δ par la formule

$$m\lambda = \delta a\lambda + (1 - \delta) B\lambda,$$

on trouve, suivant qu'on raisonne sur λ_1, λ_2 ou λ_3, pour δ les trois valeurs

$$0,46 + 0,03, \quad 0,46 + 0,01, \quad 0,46 - 0,03,$$

qu'on peut considérer comme égales au degré d'approximation des mesures. L'hypothèse faite sur la constitution de la solution paraît ainsi justifiée.

On ne peut évidemment appliquer cette interprétation à la solution 1, qui est bleu verdâtre et renferme par conséquent une forte proportion d'hydrate bleu. Et cependant les coefficients d'absorption des deux solutions sont très voisins. Il suffit, pour expliquer cette contradiction

apparente, de remarquer que, la masse de sel étranger étant beaucoup plus faible dans 1 que dans 2, l'influence de ce sel sur l'ionisation est également moindre, autrement dit que le degré de dissociation de 1 doit être notablement inférieur à celui de 2. Or, si la présence de l'hydrate bleu dans 1 a pour résultat de diminuer l'absorption globale, la disparition d'un certain nombre d'ions et leur remplacement par des molécules complètes a, d'autre part, pour effet de l'augmenter, en sorte qu'il peut y avoir sensiblement compensation.

En résumé :

1° L'addition à une solution étendue de chlorure bleu d'une forte quantité de chlorure étranger transforme l'hydrate bleu en hydrate vert, en même temps que l'ionisation diminue;

2° L'addition à une solution concentrée de chlorure bleu d'une quantité presque équivalente d'un chlorure étranger plus dissocié transforme l'hydrate bleu en hydrate vert, en même temps que l'ionisation augmente;

3° L'addition à la même solution de chlorure bleu d'une petite quantité de chlorure étranger détermine un commencement de transformation en hydrate vert, sans que l'ionisation subisse de variation sensible.

L'ionisation et la transformation d'un hydrate dans l'autre sont donc deux phénomènes indépendants.

Quel est au surplus le rôle du chlorure étranger dans la transformation? A-t-il simplement pour effet d'augmenter la concentration effective de la solution, ou joue-t-il un rôle de déshydratant analogue à celui de l'acide sulfurique dans le cas du sulfate de cuivre? Le fait que la nature du sel étranger intervient rend plus vraisemblable cette seconde hypothèse. On peut admettre que, dans un mélange d'électrolytes en solution dans l'eau, chacun tend naturellement à passer à l'état d'hydratation maxima, et fonctionne par suite vis-à-vis des autres éléments du

mélange comme un déshydratant plus ou moins énergique suivant sa nature et son affinité pour l'eau.

C'est ainsi que la solution décime à 40 pour 100 de $ZnCl^2$, quoique beaucoup plus riche en molécules dissoutes que la solution octanormale de $CuCl^2$, a à peu près la même absorption.

D'ailleurs si, au lieu d'un autre chlorure, on ajoute à la solution de $CuCl^2$ un élément déshydratant quelconque, sans action chimique sur le chlorure, tel que l'acide acétique, on observe qu'à mesure que s'accroît la quantité d'acide ajoutée la solution vire progressivement au vert.

Les coefficients d'une solution tétranormale de $CuCl^2$ qu'on a étendu au quadruple de son volume avec de l'acide acétique cristallisable, coefficients qui sont

$$m\lambda_1 = 3,51, \qquad m\lambda_2 = 2,78, \qquad m\lambda_3 = 2,08,$$

montrent d'ailleurs qu'il ne s'agit pas, dans la circonstance, de la formation d'un composé particulier, mais bien de l'hydrate des solutions alcooliques dont les coefficients ont sensiblement les valeurs qui précèdent.

Bromure de cuivre.

I. — Solutions alcooliques.

La solution de $CuBr^2$ dans l'alcool est brun rougeâtre et est très absorbante. On s'est contenté de comparer les concentrations $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{32}$ éq.-gr. dont les $B\lambda$ sont respectivement :

n.	$B\lambda_1$.	$B\lambda_2$.	$B\lambda_3$.
$\frac{1}{2}$.....	$23,3 + 0,6$	$26,1 + 0,5$	$28,9 + 1,1$
$\frac{1}{8}$.....	$23,3 - 0,9$	$26,1 - 0,5$	$28,9 - 0,8$
$\frac{1}{32}$.....	$23,3 + 0,4$	$26,1 - 0,1$	$28,9 - 0,3$

Ces coefficients sont égaux, à $\frac{1}{10}$ près, à leurs valeurs moyennes, et les différences qu'ils présentent n'ont aucun lien avec les variations de concentration.

II. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Elles sont beaucoup moins absorbantes que les précédentes; elles sont d'ailleurs brunes en solution très concentrée, vertes en solution étendue, en passant par l'intermédiaire du rouge orangé et du jaune.

Les résultats des mesures faites sur les diverses concentrations examinées sont résumés dans le Tableau suivant :

		$m\lambda_1$		$m\lambda_2$		$m\lambda_3$	
n.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
8	0,06	15,7	2,04	17,5	1,50	20,3	0,92
6	0,09	8,0	2,01	8,8	1,48	9,6	0,91
4	0,16	2,35	1,96	1,84	1,44	1,37	0,90
2	0,28	1,87	1,87	1,37	1,37	0,89	0,87
1	0,39	1,79	1,79	1,32	1,30	0,85	0,85
0,5	0,50	1,68	1,70	1,20	1,23	0,82	0,82
0,1	0,69	1,55	1,56	1,09	1,12	0,78	0,78
0,02	0,81	1,47	1,47	1,05	1,05	0,73	0,75
0,01	0,87	1,45	1,42	1,03	1,01	0,73	0,73

Si l'on note dans le système $m\lambda\,\delta$ les points figuratifs de chacune de ces mesures, on constate que, jusqu'à la solution binormale incluse, tous les pointés correspondant à une même radiation sont sensiblement en ligne droite. Les droites moyennes ainsi menées définissent pour les a_λ et b_λ correspondants les valeurs

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ.....	1,31	0,94	0,70
b_λ.....	2,08	1,53	0,94

Aux fortes concentrations, en même temps que change l'aspect de la solution, les pointés correspondants s'écartent des droites précédentes, et cela de plus en plus à mesure qu'augmente la concentration, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en comparant les m_λ observés et les m_λ calculés d'après les résultats qui précèdent (*voir* le Tableau). Comme pour le chlorure, on peut supposer que la perturbation est due à une transformation progressive d'un hydrate vert en un hydrate brun moins riche en eau.

Nous avons dit que, à mesure qu'augmente la concentration d'une solution aqueuse de bromure, la couleur de cette solution passe par des teintes progressives, en partant du vert pour aboutir au rouge brun par l'intermédiaire du jaune et de l'orangé. Ces colorations intermédiaires sont-elles dues à un simple mélange en diverses proportions des deux molécules brune et verte, ou au passage du bromure par un troisième état d'hydratation caractérisé par une couleur spéciale?

Il semble résulter des valeurs obtenues pour les m_λ des solutions concentrées que les seuls éléments constitutifs de leur coloration soient le bromure vert $CuBr^2, 4H^2O$ et le bromure brun, ce dernier n'étant autre, d'ailleurs, que celui qui colore les solutions alcooliques, c'est-à-dire la molécule anhydre $CuBr^2$.

Si, en effet, considérant les B_λ comme caractérisant le bromure brun des solutions aqueuses, on calcule, sur λ_1, par exemple, la proportion x de ce bromure que contiennent les trois solutions octa-, hexa- et tétranormales par la formule

$$m_{\lambda_1} = \delta a_{\lambda_1} + B_{\lambda_1} + (1 - x - \delta) b_{\lambda_1},$$

puis que, d'après les valeurs de x ainsi calculées, on détermine les m_{λ_2} et m_{λ_3} des trois solutions, on arrive aux résultats suivants :

		m_{λ_2}		m_{λ_3}	
$n.$	$x.$	obs.	calc.	obs.	calc.
8	0,65	17,5	17,5	20,3	19,1
6	0,28	8,8	8,4	9,6	8,8
4	0,02	1,84	1,88	1,37	1,41

Comme on le voit, les coefficients calculés sont, au $\frac{1}{10}$, égaux aux coefficients mesurés. Il paraît donc permis de conclure à l'existence, dans les solutions considérées, concurremment à l'ion Cu, des deux molécules $CuBr^2$ et $CuBr^2, 4H^2O$, et de ces deux seulement.

III. — Solutions dans l'alcool mélangé d'eau ou dans des bromures étrangers.

On a repris sur le bromure de cuivre l'étude, déjà entreprise sur le chlorure, des influences qui peuvent modifier l'état d'hydratation du sel dissous. L'étude était d'ailleurs rendue plus facile dans le nouveau cas considéré, par suite de l'énorme différence d'absorption de l'hydrate et de la molécule anhydre et des divers aspects colorés que peut donner leur mélange.

Les déterminations faites ont consisté dans la comparaison des absorptions d'une série de solutions de même teneur en $CuBr^2$ ($\frac{1}{10}$ éq.-gr.) et réalisées, les unes dans des mélanges d'eau et d'alcool, les autres dans de l'eau tenant déjà en dissolution du KBr.

Les mélanges d'eau et d'alcool employés contenaient respectivement en volume $\frac{1}{25}$, $\frac{2}{25}$, $\frac{3}{25}$ et $\frac{4}{25}$ d'eau pour le surplus d'alcool.

Les solutions de KBr utilisées comme dissolvants renfermaient, d'autre part, 4(saturée), 3, 2 et 1 éq.-gr. de bromure par litre. Comme apparence colorée, ces solutions se classent immédiatement dans l'ordre suivant :

Vert.....	$\frac{4}{25}$ eau, 1 éq.-gr. KBr, 2 » KBr.
Jaune.....	$\frac{3}{25}$ eau, 3 éq.-gr. KBr.
Orangé.....	$\frac{2}{25}$ eau, 4 éq.-gr. KBr.
Rouge.....	$\frac{1}{25}$ eau.

On peut admettre que, dans les solutions de même couleur, le partage entre les deux hydrates brun et vert est sensiblement le même.

Or, si l'on compare la solution alcoolique à la solution bromurée de *même coloration*, la concentration effective

de la première, considérée comme solution aqueuse, est bien inférieure à celle de la seconde. On conclut de là que l'équilibre entre l'hydrate et la molécule anhydre est réglé, non pas tant par la quantité absolue d'eau existante, mais surtout par les influences déshydratantes qui s'exercent au sein de la solution. C'est le résultat auquel nous avait amené l'étude du chlorure de cuivre. Des comparaisons qui précèdent on peut, en particulier, déduire que l'alcool est un déshydratant plus énergique que le KBr, celui-ci plus énergique que le bromure de cuivre.

On a mesuré approximativement les m_λ des huit solutions précédentes, en réglant préalablement l'ouverture des deux fentes du spectrophotomètre, de façon qu'à vide il y eût, autant que possible, égalité d'éclairement maximum entre les deux plages. En réalité, cette égalité ne peut exister que pour une radiation déterminée, mais les erreurs qu'on commet, en admettant que l'identité subsiste dans le reste du spectre, n'ont aucune importance au point de vue de la comparaison qu'on se proposait.

Les coefficients ainsi calculés ont d'ailleurs pour valeurs :

Solutions.	m_{λ_1}.	m_{λ_2}.	m_{λ_3}.	m_{λ_5}.	m_{λ_6}.
Eau pure.....	1,03	0,55	0,26	0,06	0,05
Eau + KBr.....	1,19	0,58	0,34	0,06	0,05
Eau + 2KBr.....	1,39	0,68	0,42	0,05	0,07
Alcool + $\frac{4}{25}$ eau...	1,78	0,91	0,14	0,06	0,12
Eau + 3KBr.....	1,61	0,89	0,94	1,03	1,31
Alcool + $\frac{3}{25}$ eau...	1,88	0,99	0,84	1,11	1,46
Eau + 4KBr.....	1,85	1,55	1,81	2,64	3,15
Alcool + $\frac{2}{25}$ eau...	3,06	2,47	3,19	3,83	5,22
Alcool + $\frac{1}{25}$ eau...	5,03	4,82	6,82	9,67	14,12

De l'examen de ce Tableau il résulte que, lorsqu'on passe d'une dissolution bromurée à la dissolution alcoolique de même coloration, l'absorption, tout en présentant un minimum pour le même λ, croît en valeur absolue. On ne peut guère attribuer cette variation de degré qu'à un

différence dans l'état d'ionisation des deux catégories de solutions, les solutions alcooliques étant vraisemblablement très peu dissociées et les solutions bromurées ayant, au contraire, plus de la moitié de leurs molécules à l'état d'ions.

Ces résultats témoignent, une fois de plus, de l'indépendance de l'ionisation et du degré d'hydratation.

Rappelons à ce propos que P. Sabatier, obtenant, par addition d'un bromure alcalin aux solutions brunes de $CuBr^2$, des solutions rouges, en conclut que le mélange avait pour résultat de déterminer la formation d'un bromure double rouge.

Cette conclusion ne peut guère s'accorder avec les résultats qui précèdent. Le mélange, en effet, d'une solution étendue de $CuBr^2$ à une solution concentrée de KBr devrait transformer complètement le sel de Cu en bromure double ; autrement dit, les quatre solutions bromurées de tout à l'heure devraient être uniformément rouges. Or, les deux premières sont vertes, la troisième jaune, la quatrième orangée; autrement dit, leur couleur est essentiellement fonction de la quantité de déshydratant KBr ajoutée.

Au surplus, il est facile de se rendre compte, sans faire intervenir la formation d'un bromure double, des résultats obtenus par Sabatier.

La solution aqueuse de $CuBr^2$ est brune à partir de la concentration de 3 éq.-gr. par litre environ. Elle est alors brun vert et, lorsque la concentration augmente, devient successivement brun jaune (4 éq.-gr.), brun orangé (6 éq.-gr.) et finalement brun rouge (8 éq.-gr.). Ces quatre solutions, saturées de KBr solide, virent toutes au brun rouge. La masse de sel de K correspondant à la saturation est d'ailleurs de 4 éq.-gr. par litre environ. Cette masse en dissolution joue vis-à-vis du sel de Cu le rôle d'un déshydratant énergique et l'amène à un état d'hydratation au plus égal à celui des solutions octanor-

males : la solution doit donc uniformément virer au rouge.

Ce qui justifie au reste cette interprétation, c'est qu'une solution normale, par exemple, additionnée progressivement de KBr jusqu'à saturation, vire successivement du vert clair au brun vert, au brun jaune, mais ne peut arriver à dépasser le brun orangé des solutions hexanormales.

On n'a pas fait sur ces mélanges concentrés de mesures quantitatives, qui auraient été d'une interprétation difficile, l'état d'ionisation de ces mélanges étant complètement inconnu.

Sels de cobalt.

A titre de vérification, et pour élargir un peu le champ des recherches, on a joint à l'étude des sels de Cu celle de deux sels de Co : le nitrate et le chlorure.

Comme, en solution aqueuse tout au moins, les deux sels étudiés sont rouges, on ne pouvait, à moins d'opérer sous de très fortes épaisseurs, rapporter les mesures aux mêmes radiations que pour les sels de Cu. Les déterminations ont porté sur trois radiations jaunes :

$$\lambda_1 = 559\mu\mu, \qquad \lambda_2 = 550\mu\mu, \qquad \lambda_3 = 542\mu\mu$$

et accessoirement sur la radiation rouge

$$\lambda_4 = 657\mu\mu,$$

la radiation orangée

$$\lambda_5 = 575\mu\mu$$

et la radiation verte

$$\lambda_6 = 500\mu\mu.$$

L'étude des sels de Co conduit d'ailleurs aux mêmes conclusions que celle des sels de Cu qu'elle ne fait que vérifier, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'exposé des résultats obtenus.

Disons d'ailleurs que les études colorimétriques relatives aux sels de Co sont peu nombreuses et n'ont qu'un rapport lointain avec les recherches actuelles.

Stortenbeker étudie en 1892 l'équilibre entre les deux

hydrates $CoCl^2, 2H^2O$ bleu et $CoCl^2, 6H^2O$ rouge, au point de vue de la règle des phases, qu'il trouve d'ailleurs complètement vérifiée par les résultats obtenus.

Étard, d'autre part, en 1895, en suivant d'une façon continue et complète le spectre du chlorure de Co, conclut que ce spectre est non pas continu, mais formé d'une série de bandes fines. Ce fait peut d'ailleurs, au point de vue des vérifications qu'on se propose, être considéré comme sans importance.

Nitrate de cobalt.

I. — Solutions aqueuses.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration n_1 égale, d'après la valeur de la densité de la solution $4n_1$, à 1,02 éq.-gr.

Pour déterminer les δ de ces solutions (Kohlrausch n'a rien publié sur les sels de Co), on mesurait leur conductibilité dans le vase à résistances liquides employé et en outre celle de la solution $\frac{2n_1}{10^4}$. On prenait, pour ramener toutes les mesures à 18°, comme coefficient de variation de la conductibilité avec la température, 0,02, valeur moyenne du coefficient de variation des électrolytes et dont la valeur exacte était d'ailleurs sans grande importance, toutes les déterminations s'étant effectuées entre 18° et 19°.

A l'aide des résultats obtenus on pouvait construire une courbe de laquelle on déduisait la valeur approximative de la conductibilité moléculaire limite du sel (rapportée à l'appareil) et par suite les degrés de dissociation des diverses solutions examinées.

Les résultats de ces diverses mesures, ainsi que des déterminations colorimétriques, sont résumés dans le Tableau suivant :

n.	Cond. mol. à 18° rapportée à l'appareil.	δ.	m_{λ_1} obs.	m_{λ_1} calc.	m_{λ_2} obs.	m_{λ_2} calc.	m_{λ_3} obs.	m_{λ_3} calc.
$4n_1$.....	0,146	0,17	0,39	0,37	0,46	0,45	0,63	0,63
$2n_1$.....	0,246	0,29	0,33	0,34	0,40	0,42	0,61	0,61
$1n_1$.....	0,315	0,37	0,32	0,32	0,40	0,40	0,57	0,59
$0,5n_1$.....	0,402	0,47	0,29	0,30	0,37	0,37	0,57	0,57
$0,1n_1$.....	0,562	0,65	0,24	0,26	0,32	0,32	0,54	0,53
$0,05n_1$....	0,608	0,71	0,23	0,24	0,30	0,30	0,51	0,52
$0,01n_1$....	0,691	0,80	0,22	0,22	0,28	0,28	0,49	0,50
$0,0002n_1$..	0,806	»	»	»	»	»	»	»
Cond. mol. limite . .	0,860							

Dans le système de coordonnées δ, m_λ, les résultats qui précèdent définissent trois droites qui déterminent pour les a_λ et b_λ correspondants les valeurs :

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ.....	0,175	0,225	0,457
b_λ..... ...	0,405	0,500	0,665

A l'aide de ces valeurs on peut calculer les m_λ des diverses solutions étudiées, comme le montre le Tableau qui précède, les nombres calculés ne diffèrent pas de plus de $\frac{1}{40}$ des nombres directement mesurés.

II. — Solutions alcooliques.

Les solutions alcooliques de nitrate de Co sont rouges comme les solutions aqueuses. On a comparé les absorptions de quatre solutions de concentrations :

$$\frac{n_1}{2},\ \frac{n_1}{8},\ \frac{n_1}{32},\ \frac{n_1}{64},$$

n_1 ayant même valeur que pour les solutions aqueuses.

Leurs coefficients d'absorption sont respectivement :

n.	B_{λ_1}.	B_{λ_2}.	B_{λ_3}.
$\frac{n_1}{2}$	1,10	1,68	2,42
$\frac{n_1}{8}$	2,10	2,51	3,61
$\frac{n_1}{32}$	2,23	2,75	3,79
$\frac{n_1}{64}$	2,17	2,78	3,76

Comme on le voit d'après ce Tableau, quand on passe de la concentration $\frac{n_1}{2}$ à la concentration $\frac{n_1}{8}$, l'absorption est presque doublée; elle augmente encore un peu dans le passage de $\frac{n_1}{8}$ à $\frac{n_1}{32}$, puis reste ensuite constante, à l'approximation des mesures près.

On ne peut évidemment expliquer ces variations par un phénomène d'ionisation. Il faudrait, en effet, admettre l'existence assez improbable d'un ion spécial aux solutions alcooliques, plus coloré que la molécule elle-même, très différent par conséquent de celui des solutions aqueuses, et, d'autre part, une loi de variation de la dissociation également toute particulière, celle-ci augmentant d'abord très rapidement pour devenir ensuite sensiblement constante.

Il semble beaucoup plus rationnel d'attribuer les variations de couleur observées à la présence des 6^{mol} d'eau qui accompagnent la molécule de nitrate, et qui transforment l'alcool employé comme dissolvant en un mélange d'eau et d'alcool. Cette hypothèse devient tout à fait plausible si l'on admet en même temps que l'hydrate des solutions alcooliques est, comme pour les sels de Cu, complètement différent de celui des solutions aqueuses et peut même, dans le cas particulier considéré, être constitué par la molécule anhydre.

Ce qui tend au reste à justifier cette manière de voir,

c'est que, si l'on additionne la solution $\frac{n_1}{8}$ de 3 pour 100 d'eau, c'est-à-dire à peu près de la quantité d'eau apportée par les cristaux de nitrate dans la solution $\frac{n_1}{2}$, les coefficients d'absorption tombent immédiatement à des valeurs à peu près égales à celles qu'on trouve pour cette dernière :

$$B_{\lambda_1} = 1,06, \qquad B_{\lambda_2} = 1,57, \qquad B_{\lambda_3} = 2,51.$$

On peut objecter à l'interprétation actuelle qu'elle aurait dû s'appliquer aux nitrate et sulfate de Cu, qui sont également, à l'état solide, très hydratés, et dont nous avons cependant constaté la constance de la coloration en solution alcoolique.

A cette objection on peut répondre que, en ce qui concerne le sulfate de Cu, il est à présumer que l'hydrate des solutions alcooliques est l'hydrate à 4^{mol}, peu différent par conséquent de l'hydrate à 5^{mol} cristallisé, en sorte que la quantité d'eau libérée et qui peut se mélanger à l'alcool est très faible. Quant au nitrate de cuivre, la constitution de sa molécule alcoolique est, il est vrai, inconnue, mais l'échantillon de sel solide sur lequel on opérait était beaucoup moins hydraté que ne le prévoit la formule théorique $Cu(AzO^3)^2, 5H^2O$, et cela seul peut suffire à expliquer la constance de coloration observée.

III. — Mélanges de nitrate de cobalt et d'autres nitrates.

Puisque le nitrate de cobalt n'existe en solution aqueuse qu'à un seul état d'hydratation, l'addition à une de ses solutions d'un nitrate étranger devra modifier la coloration, non dans le sens des concentrations effectives, mais uniquement dans celui où variera, par suite de cette addition, le degré de dissociation. C'est, en effet, ce que l'expérience constate, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les résultats qui suivent.

On a étudié en premier lieu trois solutions décimes

d'azotate de Co dans des liqueurs renfermant respectivement 6, 4 et 2 éq.-gr. d'azotate de Zn, liqueurs dont les δ sont respectivement, d'après Kohlrausch,

$$0,14, \quad 0,20, \quad 0,36;$$

on peut admettre que ces nombres représentent aussi les degrés de dissociation globaux après le mélange, à cause de la petite masse de sel de Co devant celle du sel de Zn. Si l'on met en regard les coefficients mesurés des coefficients calculés avec les δ qui précèdent, on arrive aux résultats assez concluants suivants :

Concentration en $AzO^3Zn^{\frac{1}{2}}$.	δ.	m_{λ_1}		m_{λ_2}		m_{λ_3}	
		obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
6.....	0,14	0,36	0,37	0,49	0,46	0,65	0,63
4.....	0,20	0,34	0,35	0,43	0,43	0,62	0,62
2.....	0,36	0,32	0,32	0,42	0,40	0,59	0,59

On a étudié, d'autre part, une solution normale de nitrate de cobalt dans une liqueur normale de nitrate de potassium. Si le degré de dissociation règle seul, dans le cas considéré, la coloration, celle-ci doit être plus faible que si le sel de K n'existait pas, puisque celui-ci est plus dissocié à égale concentration que le nitrate de Co et doit, par conséquent, augmenter son état d'ionisation.

Or, les coefficients d'absorption mesurés :

$$m_{\lambda_1} = 0,302, \qquad m_{\lambda_2} = 0,378, \qquad m_{\lambda_3} = 0,565$$

sont en réalité plus faibles que ceux qui correspondent à la solution aqueuse normale.

Si d'ailleurs on calcule, d'après les nombres précédents, le degré de dissociation de la solution, on obtient pour celui-ci les trois valeurs :

$$0,46 - 0,01, \quad 0,46, \quad 0,46 + 0,02,$$

qu'on peut considérer comme égales au degré d'approximation des mesures.

Chlorure de cobalt.

I. — Solutions aqueuses.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration n_1 déterminée par la densité de la solution $2n_1$ et égale à 0,912 éq.-gr.

Les δ correspondants étaient déterminés comme pour le nitrate.

Le Tableau qui suit donne le résumé des résultats obtenus.

	Cond. mol. à 18° rapp.		m_{λ_1}		m_{λ_2}		m_{λ_3}	
n.	à l'appar.	δ.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	c
$6n_1$.....	0,091	0,10	0,43	0,38	0,61	0,53	0,82	0
$4n_1$.....	0,126	0,15	0,38	0,37	0,54	0,52	0,76	0
$2n_1$.....	0,227	0,26	0,34	0,35	0,48	0,48	0,71	0
$1n_1$.....	0,321	0,37	0,32	0,32	0,45	0,45	0,65	0
$0,5n_1$.....	0,407	0,47	0,32	0,30	0,41	0,41	0,64	0
$0,1n_1$.....	0,568	0,66	0,26	0,26	0,35	0,35	0,56	0
$0,05n_1$....	0,619	0,72	0,25	0,25	0,32	0,33	0,54	0
$0,01n_1$....	0,698	0,81	0,21	0,23	0,32	0,30	0,53	0
$0,0001n_1$..	0,830	»	»	»	»	»	»	
Cond. mol. limite...	0,860	»	»	»	»	»	»	

En coordonnées m_{λ_1} δ on a trois séries de points qui se répartissent au degré d'approximation des mesures (*voir* le Tableau) sur trois droites, lesquelles définissent pour les a_λ et b_λ les valeurs :

	λ_1.	λ_2.	λ_3.
a_λ	0,175	0,240	0,498
b_λ.....	0,402	0,565	0,798

Si l'on compare les a_λ obtenus à ceux qu'on a déduits de l'étude du nitrate, on constate qu'ils sont deux à deux égaux à l'ordre prévu d'approximation.

On peut remarquer que, pour la solution $6n_1$, les m_λ observés diffèrent sensiblement des m_λ calculés. La solution $6n_1$ est d'ailleurs rouge vineux, au lieu qu'aux dilutions plus grandes le chlorure est rouge-groseille.

On peut d'autant mieux attribuer cette légère différence à un commencement de transformation de l'hydrate rouge $CoCl^2, 6H^2O$ en hydrate bleu $CoCl^2, 2H^2O$ qu'une dissolution sursaturée obtenue par refroissement d'une solution saturée à la température d'ébullition est nettement violette.

II. — Solutions alcooliques.

Les solutions alcooliques de chlorure de cobalt sont bleues comme l'hydrate cristallisé $CoCl^2, 2H^2O$.

On a, comme pour le nitrate, étudié la série de concentrations :

$$\frac{n_1}{2}, \quad \frac{n_1}{8}, \quad \frac{n_1}{32}, \quad \frac{n_1}{64},$$

avec $n_1 = 0,912$ éq.-gr.

Ces quatre solutions ont respectivement pour coefficients d'absorption :

n.	B_{λ_1}.	B_{λ_2}.	B_{λ_3}.
$\frac{n_1}{2}$	12,6	10,0	7,4
$\frac{n_1}{8}$	23,3	19,9	15,3
$\frac{n_1}{32}$	22,8	19,0	16,3
$\frac{n_1}{64}$	23,1	19,5	15,9

L'absorption est presque doublée quand on passe de la première solution à la seconde, puis reste sensiblement constante. La première solution est d'ailleurs violette, les autres bleues.

On interprétera, comme dans le cas du nitrate, la variation observée en admettant, d'une part, que les solutions alcooliques étendues contiennent exclusivement l'hydrate $CoCl^2, 2H^2O$ et, d'autre part, que, dans les solutions concentrées, par suite d'une transformation d'une partie de l'hydrate $CoCl^2, 6H^2O$ introduit en hydrate $CoCl^2, 2H^2O$, une certaine quantité d'eau devenant disponible se

mélange à l'alcool et que sa présence suffit à empêcher la déshydratation du surplus de chlorure. Autrement dit, on admettra que la différence de coloration entre les solutions alcooliques concentrées et les solutions étendues est due à ce que les premières contiennent un mélange des deux hydrates rouge et bleu, tandis que dans les secondes il n'existe que l'hydrate bleu.

Cette interprétation semble du reste justifiée par les faits suivants :

1° Si, prenant pour les B_λ les valeurs moyennes des coefficients des trois dernières solutions

$$B_{\lambda_1} = 23,1, \qquad B_{\lambda_2} = 19,5, \qquad B_{\lambda_3} = 16,0,$$

on calcule la proportion d'hydrate bleu contenu dans la solution $\frac{n_1}{2}$ d'après la formule

$$m_{\lambda_2} = x B_{\lambda_2} + (1 - x) b_{\lambda_2},$$

avec l'hypothèse, d'ailleurs vraisemblable, que le degré de dissociation de la solution est sensiblement nul, puis qu'à l'aide de la valeur de x ainsi calculée on détermine les coefficients m_{λ_1} et m_{λ_3} de la solution, on arrive au résultat suivant :

	m_{λ_1}		m_{λ_3}	
x.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0,50.....	11,9	12,6	8,2	7,4

Les valeurs calculées ne diffèrent pas de plus de $\frac{1}{10}$ des valeurs mesurées.

2° Si l'on additionne progressivement d'eau des solutions alcooliques étendues, elles deviennent successivement violettes, rouge-lilas, rouge vineux et finalement rouge-groseille ; autrement dit, elles présentent toute l'échelle de colorations qu'on peut obtenir par le mélange en diverses proportions des deux couleurs bleue et rouge. Le Tableau qui suit donne en particulier les coefficients de trois solutions de concentration $\frac{n_1}{8}$ et contenant respectivement 5,

10 et 25 pour 100 d'eau.

Pour 100 d'eau.	m_{λ_1}.	m_{λ_2}.	m_{λ_3}.
5 (violet).....	7,9	6,8	5,1
10 (rouge vineux)...	2,42	2,01	1,55
25 (rouge-groseille)..	0,36	0,46	0,72

III. — Mélanges de chlorure de cobalt et d'autres électrolytes.

En additionnant le $CoCl^2$ d'un autre électrolyte, on se rend compte une fois de plus de l'indépendance complète entre l'ionisation et l'état d'hydratation de la molécule. Les déterminations faites témoignent, en outre, d'une très forte affinité du sel étudié pour l'eau, affinité déjà mise en évidence par l'examen des solutions aqueuses.

Si l'on sature, par exemple, une solution tétranormale de $CoCl^2$, de KCl ou de $SrCl^2$ solides, on constate que la couleur reste rouge-groseille bien que la concentration globale des solutions réalisées soit très élevée.

D'autre part une solution décime de $CoCl^2$ faite dans une liqueur de $ZnCl^2$ de densité 1,8 et dont la teneur en chlorure est supérieure à 60 pour 100 a pour coefficients d'absorption

$$m\lambda_1 = 0,41, \qquad m\lambda_2 = 0,54, \qquad m\lambda_3 = 0,87,$$

c'est-à-dire sensiblement ceux qui correspondent à la molécule d'hydrate rouge. L'ionisation de la solution est à peu près nulle et, malgré la valeur considérable de la concentration, l'hydratation du sel de Co n'est pas modifiée.

Il est cependant possible de déterminer, à la température ordinaire, le passage au moins partiel du $CoCl^2$ à l'état d'hydrate bleu, par l'addition à ses solutions de déshydratants très énergiques.

Une solution hexanormale de $CoCl^2$, par exemple, additionnée progressivement d'acide acétique cristallisable, passe par les teintes successives : rouge vineux, violet rouge, violet bleu, bleu. Cette dernière teinte, toutefois, ne

s'établit qu'après précipitation d'une partie du chlorure sous forme de cristaux rouges.

Le Tableau qui suit donne les coefficients de trois solutions réalisées en étendant la solution hexanormale de 1, 2 et 4 fois son volume d'acide acétique cristallisable. La dernière de ces solutions, abandonnée à elle-même, laissait peu à peu déposer des cristaux de chlorure rouge :

n.	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
$\frac{6n_1}{2}$ ($\frac{1}{2}$ acide acétique).	3,93	3,49	3,01
$\frac{6n_1}{3}$ ($\frac{2}{3}$ acide acétique).	4,51	3,72	3,60
$\frac{6n_1}{5}$ ($\frac{4}{5}$ acide acétique).	6,02	5,25	4,60

Si l'on calcule d'après les $m\lambda_1$ la proportion x d'hydrate bleu contenu dans ces trois solutions et que de la valeur de x ainsi déterminée on déduise les $m\lambda_2$ et $m\lambda_3$ correspondants, on arrive aux résultats suivants :

n.	x.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.
$\frac{6n_1}{2}$	0,15	3,39	3,08
$\frac{6n_1}{3}$	0,18	3,86	3,54
$\frac{6n_1}{5}$	0,24	5,09	4,45

Les valeurs calculées ne diffèrent pas de plus du dixième des valeurs directement mesurées et témoignent qu'il s'agit bien, en la circonstance, non d'un composé particulier, mais d'un mélange des deux hydrates bleu et rouge du $CoCl^2$.

Au surplus, si l'on réalise dans l'acide cristallisable lui-même une solution au $\frac{1}{100}$ de $CoCl^2$, on obtient une liqueur bleue ayant sensiblement même absorption que les solutions alcooliques étendues :

$$m\lambda_1 = 22,4; \quad m\lambda_2 = 20,3, \quad m\lambda_3 = 15,2.$$

On a également étudié les changements de coloration

provoqués par l'addition au $CoCl^2$ d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Si l'on prépare des solutions décimes de chlorure dans des liqueurs de plus en plus riches en HCl, on observe que la couleur passe par toute la gradation de teintes signalée à propos des mélanges d'eau et d'alcool. Toutefois l'analogie est purement qualitative, ainsi qu'en témoigne le Tableau suivant :

Pour 100 HCl.	$m\lambda_1$.	$m\lambda_2$.	$m\lambda_3$.	$m\lambda_4$.	$m\lambda_6$.
20 (groseille).....	0,19	0,39	0,63	0,22	2,74
40 (vineux).....	0,67	0,67	0,93	1,19	3,19
60 (violet).....	3,89	3,27	3,19	22,9	5,31
80 (bleu).....	13,4	6,4	2,29	147,0	4,26
Valeurs corresp. des $b\lambda$...	0,40	0,56	0,80	0,12	3,24
Valeurs corresp. des $B\lambda$...	23,1	19,5	16,0	36,0	8,2

Comme on le voit, l'absorption de la dernière solution est notablement supérieure dans la partie rouge du spectre à celle des solutions alcooliques, alors qu'elle lui est au contraire très inférieure dans la partie verte. Ce fait d'exception ne peut s'interpréter que par l'existence dans les solutions étudiées d'un composé nouveau qui peut être d'ailleurs soit un chlorhydrate de chlorure, soit un troisième hydrate de $CoCl^2$ moins hydraté que l'hydrate alcoolique. Cette dernière hypothèse semble vraisemblable, si l'on tient compte des propriétés déshydratantes énergiques de l'acide chlorhydrique et de ce que la petite masse de chlorure sur laquelle agit l'acide devrait être transformée, dans toutes ces solutions, complètement en chlorhydrate, si celui-ci existait.

On peut remarquer au surplus que, dans la partie $\lambda_3 - \lambda_6$ du spectre, l'absorption passe par un maximum quand on fait croître la quantité d'acide. Il semble par suite que la déshydratation se fasse en deux phases : dans la première, passage de la solution aqueuse pure à la solution à 60 pour 100, transformation de l'hydrate $CoCl^2, 6H^2O$ en hydrate $CoCl^2, 2H^2O$; dans la seconde, passage de

la solution à 60 pour 100 à des teneurs plus grandes en acide, transformation de l'hydrate $CoCl^2$, $2H^2O$ en une molécule encore moins hydratée.

Conclusions.

Les résultats qui précèdent peuvent se résumer dans les quelques énoncés suivants :

1° L'ion, tel qu'il est défini par les mesures de conductibilité, a une couleur propre indépendante de la molécule qui lui a donné naissance et de celles auxquelles il peut être mélangé;

2° L'addition à un électrolyte coloré d'un électrolyte incolore modifie la couleur du premier en agissant à la fois sur son état d'ionisation et son état d'hydratation. Les deux actions sont indépendantes : la première est surtout liée à la masse d'électrolyte ajoutée, sans que la nature de celui-ci intervienne de façon sensible; la seconde est au contraire avant tout fonction de la nature de l'électrolyte étranger et de sa tendance à former lui-même des hydrates;

3° Dans les dissolvants organiques purs, la molécule est à un état d'hydratation déterminé, inférieur en général à celui des solutions aqueuses.

Le dissolvant organique joue vis-à-vis de l'électrolyte le même rôle de déshydratant qu'un électrolyte étranger. Dans un mélange d'eau et de dissolvant organique, l'état d'hydratation est réglé par l'énergie déshydratante du dissolvant et par le rapport des solubilités de l'électrolyte dans l'eau et le dissolvant organique.

Il est évident que ces divers énoncés doivent encore être considérés comme particuliers aux quelques sels qui ont été étudiés. Ceux-ci sont trop peu nombreux pour que les résultats qui se déduisent de leur étude puissent être généralisés. En particulier ces résultats ne sauraient s'appliquer aux électrolytes qui, par leur mélange avec un autre électrolyte ou par leur dissolution dans un dissolvant

organique, donnent naissance à de nouveaux composés définis et isolables.

Toutefois, de ces quelques recherches on peut tirer dès à présent une indication et, en ce qui concerne la théorie des ions, une conclusion.

En premier lieu, il sera prématuré de conclure du changement de coloration qu'apporte, dans une solution, l'addition d'un élément étranger incolore à une combinaison entre cet élément et l'élément coloré de la solution. On devra au préalable s'assurer qu'il n'est pas possible de réaliser la même coloration par l'adjonction, à une dissolution organique de l'élément coloré, d'une certaine quantité d'eau.

A un autre point de vue, puisque la dissociation électrolytique et l'hydratation se modifient de façon indépendante, on ne peut admettre que la première soit la conséquence d'une modification dans l'état d'hydratation de la molécule; autrement dit, au point de vue de la coloration, la théorie des hydrates ne peut rendre compte des phénomènes observés.

L'hydrate vert de $CuSO^4$ a la formule $CuSO^4.H^2O$ et non $CuSO^4.4H^2O$ qu'on lui a donnée par erreur. La constante d'absorption des solutions méthyliques doit être dès lors attribuée non à ce que les hydrates bleu et vert sont peu différents, mais à ce que les solutions étudiées sont peu concentrées (*voir* p. 36 et 58).

BIBLIOGRAPHIE.

G. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées (*Thèse de doctorat*, Paris, 1879).

F. Kohlrausch et L. Holborn, Das Leitvermögen der Electrolyte (Leipzig, 1900).

1888. — G. Krüss, Rapports entre la constitution et le spectre d'absorption des composés organiques (*Zeitschrift der physikalische Chemie*, t. II, p. 312-337).

F. Stenger, Variations régulières du spectre d'absorption d'un corps (*Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXIII, p. 577-586).

1891. — O. Knoblausch, Analyse du spectre d'absorption des solutions très diluées (*Ann. der Ph. und Chem.*, t. XLIII, p. 738-783).

J.-G. Mac-Gregor, Changements du spectre d'absorption des sels avec la température et la concentration (*Trans. Roy. Soc. Canada*, t. III, p. 27-41).

1892. — W. Ostwald, Sur la couleur des ions (*Zeitschr. d. phys. Chem.*, t. IX, p. 579-602).

W. Stortenbeker, Changements de couleur des solutions de chlorure de cobalt (*Verslager kon. Acad. von Wetensch. Amsterdam*, p. 160-163).

Th. Ewan, Spectres d'absorption de quelques sels de cuivre en solution aqueuse (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXIII, p. 317-342).

H.-M. Vernon, Dissociation des électrolytes en solution aqueuse d'après des mesures colorimétriques (*Ch. News*, t. LXVI, p. 104-114, 141-152).

1893. — G. Magnanini, Sur l'hypothèse de la couleur des ions (*Zeitschr., der phys. Chem.*, t. XII, p. 57).

J. Wagner, Sur la coloration des ions (*Zeitschr. der phys. Ch.*, t. XXII, p. 320).

P. Sabatier. Sur le bromure de cuivre (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 980-982).

W. Lapraik, Spectres d'absorption de quelques combinaisons chromées (*Zeitschr. für prakt. Chem.* 2e série, t. XLVII, p. 305-342).

G. Magnanini et T. Bentivoglio, Spectres d'absorption de quelques chromoxalates de la série bleue (*Rendic. Roy. Acc. Lincei*, 5e série, 2e sem., p. 17-23).

1894. — P. Sabatier, Spectres d'absorption des solutions de bromure de cuivre dans l'acide bromhydrique (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1144-1146).

P. Sabatier, Sur un bromhydrate de bromure de cuivre et un bromure double de cuivre et de potassium rouges (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1260-1268).

J.-H. Kastle, La couleur des sels en solution (*Amer. Chem. Journ.*, t. XVI, p. 326-340).

Th. Ewan, Spectres d'absorption des solutions diluées (*Proc. Roy. Soc. London*, t. LVI, p. 286-288).

L. Andrews, Quelques propriétés des solutions de sulfocyanure de fer (*Ch. News*, t. LXX, p. 165-166).

1895. — P. Sabatier, Spectre d'absorption du bromure de cuivre (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1042-1045).

E. Thiele, Étude spectrophotométrique des solutions diversement colorées d'iode (*Zeitschr. für prakt. Chem.*, t. XVI, p. 147-156).

E.-L. Nichols et M.-L. Spencer, Influence de la température sur la transparence des solutions (*Phys. Rev.*, t. II, p. 344-360).

A. Etard, Origine moléculaire des bandes d'absorption du cobalt et du chrome (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1057-1060).

M.-C. Lea, Relations entre les couleurs des ions, des atomes et des molécules (*Sill. Journ.*, t. XLIX, p. 357-374).

G. Magnanini, Sur l'hypothèse de la couleur des ions (*Rendic. Roy. Acc. Lincei*, 5e série, 2e sem., t. IV, p. 60-63).

G. Magnanini, Spectres d'absorption de quelques chromosulfocyanates (*Gazz. Chim. ital.*, t. XXV, p. 373-379).

Th. Ewan, Spectres d'absorption des solutions diluées (*Proc. Roy. Soc. London*, t. LI, p. 117-161).

1896. — F.-G. Donnan, Recherches sur les rapports entre la dissociation électrolytique et le pouvoir absorbant des solutions (*Zeitschr. für prakt. Chem.*, t. XIX, p. 465).

F.-G. Donnan, Dépendance de la couleur des solutions de la nature du dissolvant (*Nature*, t. LIV, p. 55).

W. Spring, Sur la transparence des sels incolores pour la lumière (*Bull. Acad. Roy. Belg.*, t. XXXI, p. 640-954).

M.-C. Lea, La couleur des ions, des atomes et des molécules (*Ch. News*, t. LXXIII, p. 250-262).

1897. — G. Carrara et Minozzi, Sur la couleur des ions (*Gaz. Chim. Ital.*, t. XXVII, 2e sem., p. 455-467).

1898. — G.-J. Katz, Déplacement de la bande d'absorption avec le milieu dissolvant (*Inaug. Diss.*, Erlangen).

1899. — J.-H. Kastle, Couleur des combinaisons de brome et d'iode (*Amer. Chem. Journ.*, t. XXI, p. 398-413).

Liveing, Variations d'intensité des bandes d'absorption des sels de didyme solubles dans l'eau et leur rapport avec la théorie ionique sur la couleur des solutions (*Proc. Cambridge Soc.*, t. X, p. 40-44).

1900. — Liveing, Influence de la température et des divers solvants sur les spectres d'absorption des sels de didyme et d'erbium (*Proc. Camb. phil. Soc.*, t. X, p. 213-214).

Liveing, Influence de la concentration, de la température et autres agents sur les spectres d'absorption des sels de didyme et d'erbium en solution (*Camb. phil. Trans.*, t. XVIII, p. 298-313).

W. Marckwald, Sur la couleur de l'acide picrique et de ses solutions (*Chem. Ber.*, t. XXXIII, p. 1128).

J.-H. Kastle, Influence des températures très basses sur la couleur du brome et de l'iode (*Chem. News*, t. LXXXII, p. 90-91).

1901 — A. Hagenbach, Spectres d'absorption des composés de l'iode en solution (*Ann. der Physik*, t. V, p. 276-312).

MÉTHODE DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU TANNIN ET ANALYSE DES BOIS ET EXTRAITS TANNIQUES;

Par M. Albert THOMPSON (1).

Ex-chimiste expert près le Laboratoire municipal, Lauréat de l'École de Pharmacie de Paris.

On sait que le tannin, en présence des solutions d'alcalis caustiques, soude ou potasse, absorbe très rapidement l'oxygène.

Notre méthode volumétrique, qui donne des résultats très exacts, est basée sur ces faits, et repose sur les considérations suivantes :

1° L'eau oxygénée se dissocie totalement en oxygène et en eau sous l'influence du bioxyde de plomb chimiquement pur, en présence des alcalis caustiques, soude ou potasse, en solution concentrée. Le bioxyde de plomb employé doit être préparé en traitant le minium pur par l'acide azotique;

2° L'oxygène naissant ainsi produit est rapidement absorbé par le tannin, lorsque ce dernier est ajouté dans l'eau oxygénée alcaline avant l'addition du bioxyde de plomb

3° Le tannin une fois saturé, la dissociation de l'eau oxygénée se continue comme si ce corps n'était pas présent, et la totalité de l'oxygène en excès est mise en liberté;

4° $0^{g},10$ de tannin chimiquement pur anhydre absorbent 20^{cm^3} d'oxygène mesurés à 0° et 760^{mm};

5° Enfin, le tannin est soluble dans l'alcool à 90°,

(1) Travail fait au Laboratoire de Chimie générale de M. Henri Moissan, à la Faculté des Sciences de Paris.

tandis que la plupart des substances minérales et pectiques qui l'accompagnent sont insolubles dans ce véhicule.

L'analyse d'un tannin comporte donc :

1° La détermination de la quantité d'oxygène dégagée par un volume connu d'eau oxygénée;

2° La mensuration de la quantité d'oxygène dégagée par un même volume d'eau oxygénée, en présence d'un poids connu de tannin purifié par un traitement avec de l'alcool à 90°.

La différence entre les deux volumes d'oxygène dégagé donnera le volume fixé par le tannin.

Pour réaliser ces expériences, nous avons combiné un tannomètre spécial, entièrement construit en verre, qui permet d'introduire successivement les réactifs au moment voulu, sans ouvrir l'appareil et sans modifier le volume intérieur, conditions nécessaires pour pouvoir effectuer les corrections indispensables de température et de pression.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

A. Ampoule sphérique dans laquelle on place la matière à analyser.

B. Tube à robinets pour la lessive de soude. Un petit tube soudé à la partie supérieure met l'atmosphère du tube B en communication constante avec l'ampoule A.

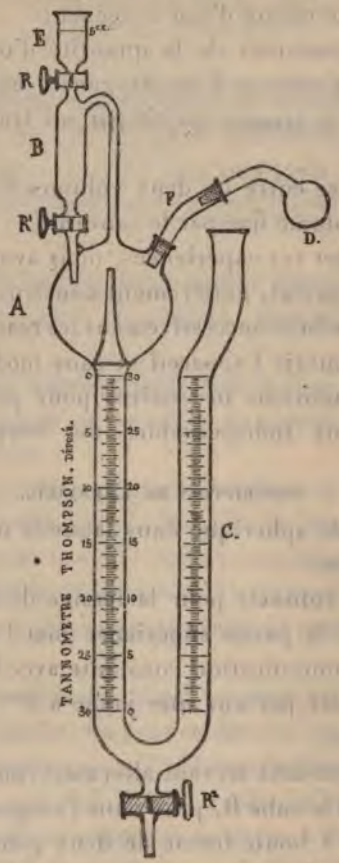
E. Entonnoir portant une jauge à 5^{cm^3}, servant à mesurer la soude.

R et R'. Robinets servant alternativement à introduire la soude dans le tube B, puis dans l'ampoule A.

DF. Tube à boule formé de deux pièces coudées réunies par des rodages à un ajutage adapté à l'ampoule A. On place le bioxyde de plomb dans la boule. La figure indique l'appareil au repos; une manœuvre des tubes permet de laisser tomber facilement le bioxyde dans l'ampoule A, au moment voulu, sans que le tannomètre soit en communication avec l'atmosphère.

C. Tube en U servant de cloche à gaz. La branche gauche terminée en pointe vient s'ouvrir dans la partie supérieure de l'ampoule A, à laquelle elle est réunie à la base par une soudure.

La branche droite est ouverte. Les deux branches de C



portent une graduation correspondante de 0° à 30° en dixièmes de centimètre cube.

R². Robinet servant à laisser écouler l'excès d'eau de la cloche C.

Enfin, chaque appareil porte un nombre gravé sur A, indiquant la capacité de l'ampoule avec ses tubes B et D,

à partir du 0° supérieur de la cloche C. Ce nombre, diminué du volume des réactifs employés, représente le volume gazeux au début de l'expérience, qu'il faut ramener à 0° et 760^{mm} au moyen de la Table de correction remise avec l'appareil.

Pendant l'expérience, le Tannomètre est maintenu verticalement par la branche C au moyen de la pince d'un support à burettes.

EMPLOI DU TANNOMÈTRE.

1° *Titrage de l'eau oxygénée.* — Après avoir fixé l'appareil sur son support, on ferme les robinets R, R^1 et R^2, et l'on enlève le tube à boule D. On verse de l'eau distillée dans la cloche C jusqu'au 0° supérieur. On mesure 5$^{cm^3}$ de lessive de soude pure dans l'entonnoir E et l'on ouvre le robinet R pour la faire écouler dans le tube B. On emplit la boule du tube D avec du bioxyde de plomb pur. On introduit alors dans l'ampoule A, par l'ajutage de droite, 2$^{cm^3}$ d'eau oxygénée à 10^{vol} *environ*, exactement mesurés au moyen d'une pipette à 2 traits, très effilée, et 5$^{cm^3}$ d'eau distillée avec une deuxième pipette à 2 traits. On s'assure que le robinet R est ouvert et qu'il n'est pas obstrué par la soude; dans le cas contraire, il faudrait souffler légèrement en E pour le déboucher. On ferme l'ajutage avec le tube DF placé dans la position de repos indiquée par la figure, et, au moyen du robinet R^2, on fait affleurer exactement le ménisque inférieur de l'eau de la cloche C au 0° supérieur.

On note alors la température et la pression et l'on ferme le robinet R. En retranchant les 12$^{cm^3}$ de liquides réagissants de la capacité indiquée sur l'appareil, on obtient le volume gazeux initial que l'on réduit à 0° et 760^{mm}.

On laisse alors écouler la soude par R^1 et l'on mélange à l'eau oxygénée en imprimant un léger mouvement giratoire à l'appareil. A ce moment, on fait tomber dans le mélange du bioxyde de plomb en manœuvrant le

tube DF. L'oxygène se dégage et refoule l'eau de la cloche C dans la branche droite. On laisse écouler par R^2 l'excès de liquide et on laisse réagir pendant 2 heures en agitant de temps à autre. Lorsque tout dégagement a cessé et que le liquide est devenu limpide avec un dépôt noir de bioxyde, on équilibre exactement les niveaux de l'eau dans les deux branches de C, et on lit le volume d'oxygène dégagé par les 2^{cm^3} d'eau oxygénée. En ajoutant ce nombre au volume gazeux initial, on obtient le volume final que l'on réduit à 0° et 760^{mm}, après avoir de nouveau noté la température et la pression.

La différence entre les deux volumes réduits donne l'oxygène dégagé par 2^{cm^3} d'eau oxygénée.

Si la température et la pression n'ont pas varié pendant la durée de l'expérience, et c'est le cas le plus général, il suffit évidemment de faire la correction sur le volume de gaz dégagé indiqué par la graduation.

2° *Dosage du tannin.* — On pèse exactement 1^g du tannin à analyser réduit en poudre très fine, on l'introduit dans une fiole jaugée de 50^{cm^3} et l'on ajoute jusqu'au trait de l'alcool à 90°. On agite fréquemment et l'on filtre après 1 heure de contact. On mesure 25^{cm^3} de la solution filtrée, on verse dans une capsule en porcelaine à fond rond de 125^g et l'on en évapore à sec au bain-marie. Le résidu est dissous dans de l'eau distillée pour obtenir 25^{cm^3} dont 5^{cm^3} équivaudront à $0^g,10$ du tannin soumis à l'analyse.

On dispose alors le tannomètre comme pour le titrage de l'eau oxygénée, en remplaçant les 5^{cm^3} d'eau distillée introduits dans l'ampoule A par 5^{cm^3} de la solution aqueuse de tannin.

On fait écouler la soude et l'on agite, la liqueur brunit instantanément. Au bout de 15 minutes on fait tomber du bioxyde de plomb dans la liqueur, *sans agiter*. L'oxygène non absorbé se dégage lentement; au bout de 2 heures on ajoute encore du bioxyde et l'on agite. On laisse reposer, et,

lorsque la liqueur est devenue limpide avec un dépôt noir de bioxyde, on lit le volume de gaz dégagé et l'on effectue les corrections nécessaires. La différence entre le volume de l'oxygène dégagé par 2^{cm^3} d'eau oxygénée, et celui obtenu par 2^{cm^3} de la même eau oxygénée en présence de $0^g,10$ de tannin représente la quantité d'oxygène consommé par ce dernier. Le chiffre obtenu, multiplié par 5, donne le titre en tannin pur.

APPLICATION AUX BOIS ET EXTRAITS TANNIQUES (1).

1° *Bois et écorces.* — On réduit les substances en poudre très fine, on en pèse 10^g que l'on fait bouillir une demi-heure dans 200^{cm^3} d'eau distillée. On filtre, on lave avec 50^{cm^3} d'eau bouillante et l'on évapore à sec au bain-marie. On traite le résidu par 50^{cm^3} d'*alcool méthylique* à 90°, on filtre, on mesure 25^{cm^3} que l'on évapore à sec au bain-marie. Enfin on reprend le résidu par 25^{cm^3} d'eau distillée et l'on filtre. On effectue le dosage sur $5^{cm^3} = 1^g$ de bois.

L'oxygène absorbé divisé par 2 donnera le titre en tannin.

2° *Extraits tanniques liquides.* — On traite 2^g d'extrait par 50^{cm^3} d'alcool méthylique à 90°, on filtre, on mesure 25^{cm^3} que l'on évapore à sec. On reprend par 25^{cm^3} d'eau distillée et l'on effectue le dosage sur $5^{cm^3} = 0^g,20$ d'extrait.

Le chiffre obtenu, multiplié par 2,5, donne le titre en tannin (2).

VÉRIFICATION DU PROCÉDÉ.

Nous avons eu recours, pour vérifier l'exactitude de la méthode, à la propriété d'absorption que possède la peau animale pour le tannin qu'elle fixe d'une manière complète. Nous ne décrirons pas la technique de l'expérience qui forme la base de plusieurs méthodes bien connues de dosage. Nous avons voulu seulement nous assurer que les

(1) Nous admettons pour le dosage, comme on l'a fait jusqu'ici, l'analogie des tannins du chêne et du châtaignier avec l'acide gallo-tannique.

(2) Il est nécessaire, pour l'analyse de ces produits industriels, d'employer de l'alcool méthylique rectifié à 90° au lieu d'alcool ordinaire, ce dernier épuisant mal ces matières chargées de substances pectiques.

chiffres que nous avons obtenus se rapportaient bien à du tannin se fixant complètement sur la peau préparée à cet effet.

Pour cela nous avons préparé de l'acide gallotannique absolument pur et desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique. On a fait ensuite une solution à 1 pour 100 et vérifié que la peau dans les conditions habituelles enlevait complètement le tannin, la solution ne donnant plus les réactions de ce dernier corps au bout de 24 heures.

Nous avons alors soumis à l'analyse la solution de tannin *avant* et *après* l'action de la peau.

Ces mêmes expériences ont été faites sur des extraits de chêne et de châtaignier purifiés par l'alcool à 90° pour éliminer les matières pectiques.

ANALYSES DE QUELQUES PRODUITS.

1° *Tannin chimiquement pur* (1 échantillon).

	Analyse	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Avant le traitement par la peau....		99,2	98,9	99,3
Après » »		néant	néant	néant

2° *Extrait de châtaignier* (3 échantillons).

	Échantillon	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Avant le traitement par la peau....		28,53	31,17	22,56
Après » »		néant	néant	néant

3° *Extrait de chêne* (3 échantillons).

	Échantillon	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Avant le traitement par la peau....		32,50	23,11	26,32
Après » »		néant	néant	néant

4° *Tannin naturel du châtaignier* (3 échantillons).

	Échantillon	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Avant le traitement par la peau....		67,71	81,17	95,26
Après » »		néant	néant	néant

Les résultats obtenus se rapportent donc bien à du tannin absorbable par la peau, et notre méthode permet d'obtenir des résultats exacts et comparables. De très nombreuses analyses nous ont démontré l'exactitude de la méthode que nous ne publions, du reste, qu'après une longue expérience.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY. ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS.

L'IONISATION DES GAZ;

PAR M. P. LANGEVIN.

INTRODUCTION.

I. Une modification extrêmement profonde s'est produite depuis quelques années dans les conceptions relatives à la nature intime des phénomènes électriques. Le progrès réalisé a ceci de remarquable que deux séries de recherches entièrement distinctes, l'une théorique, l'autre expérimentale, sont venues au même moment et avec une égale précision conduire à la notion fondamentale de corpuscule ou d'électron, solidement établie aujourd'hui sur cette double base. On ne saurait prévoir jusqu'où s'étendront toutes ses conséquences, et son introduction paraît marquer le début d'une époque nouvelle.

II. Au point de vue théorique, les idées actuelles de Lorentz et de Larmor sont le terme d'une évolution continue, commencée le jour où Faraday songea au rôle que joue le milieu dans les phénomènes électromagnétiques. La propagation de ces phénomènes dans le vide nécessite un éther dont la notion complète implique simplement la connaissance en chaque point des deux vecteurs : champ électrique et champ magnétique. Les variations simultanées de ces deux vecteurs étant liées par les six équations différentielles connues qui traduisent le résultat le plus important de l'œuvre de Maxwell, et dont Hertz eut la gloire de vérifier directement les conséquences expérimentales.

Fait remarquable, ces équations coïncident avec celles que Mac-Cullagh avait obtenues longtemps auparavant pour représenter le mode d'activité de l'éther lumineux. Ses efforts pour donner une signification mécanique, élas-

tique, aux vecteurs qui y figurent, pour obtenir une représentation matérielle de l'éther lumineux, étaient restés stériles. Depuis, d'autres efforts, non moins puissants, tentés dans le même sens, ont eu le même sort; et il semble bien que l'on doive aboutir au point de vue suivant :

La coïncidence des équations différentielles suggère l'identité des deux éthers, d'où la théorie électromagnétique de la lumière, l'onde lumineuse étant une onde électromagnétique où l'état du milieu se trouve entièrement défini par les deux grandeurs *primordiales :* champ électrique et champ magnétique, jointes aux notions d'espace et de temps. Les théories de Lorentz et de Larmor me semblent n'être au fond que des tentatives de reconstitution, à partir de ce milieu initial et simple, *substratum* de l'Univers, du milieu complexe qu'est la matière. Elles semblent devoir se montrer plus fécondes que les essais inverses dont j'ai parlé plus haut, qui veulent constituer le milieu simple et un à partir du milieu compliqué et divers.

Dans ces théories, le lien entre l'éther et la matière est fourni par la notion de l'électron ou du corpuscule, modification locale du milieu, de très petit volume, centre de convergence du vecteur électrique, point singulier dans la distribution de ce vecteur dans l'espace, assimilable au pôle d'une fonction analytique dans le plan.

Le flux du vecteur électrique à travers une surface fermée contenant un seul de ces électrons est indépendant de la forme de cette surface et mesure la charge électrique portée par l'électron, notion comparable à celle du résidu correspondant au pôle pour la fonction dans le plan. La charge peut être positive ou négative.

Il résulte des équations de Maxwell que le déplacement de ce centre chargé par rapport à l'éther crée un champ magnétique qu'il entraîne avec lui si sa vitesse reste constante, et dont la création nécessite la dépense d'une énergie

cinétique proportionnelle, en première approximation, au carré de la vitesse supposée petite par rapport à celle de la lumière.

L'électron se trouve donc posséder l'inertie, qualité fondamentale de la matière. Un groupe d'électrons, de charge totale nulle et gravitant en vertu de leur inertie, sous l'influence de leurs actions mutuelles, peut servir d'image pour l'atome matériel, toute perturbation dans l'état dynamique stable de ce système se traduisant par l'émission d'une onde lumineuse.

La création d'un champ magnétique intense, modifiant les conditions du mouvement intérieur de l'atome, doit modifier de manière connue les périodes des ondes lumineuses émises. C'est ainsi que la théorie de Lorentz a permis de prévoir les caractères essentiels du phénomène de Zeeman, et l'étude quantitative de celui-ci montre que l'émission des ondes est due à la présence dans l'atome d'électrons négatifs pour lesquels le quotient de la charge par la masse est environ mille fois plus grand en valeur absolue que pour l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse.

Nous allons retrouver expérimentalement le même caractère dans les centres chargés négativement qui constituent toutes les variétés de rayons cathodiques.

Le développement des idées précédentes, qu'on poursuit actuellement de différents côtés, montre qu'elles s'adaptent très exactement à la représentation de tous les phénomènes de l'Optique et de l'Électromagnétisme. On retrouve en particulier très exactement les faits d'aberration et d'entraînement des ondes lumineuses, ainsi que l'impossibilité expérimentale de déceler le mouvement absolu par l'emploi de mesures statiques.

III. Indépendamment de ces recherches théoriques se poursuivait l'étude expérimentale de la décharge électrique au travers des gaz, qui devait conduire, à la même époque, à des conclusions tout à fait concordantes.

Après Faraday, le sujet difficile et obscur de l'étincelle électrique fut laissé de côté à peu près complètement par les physiciens, dans leur admiration pour les théories mathématiques si précises de Green, d'Ampère et de leurs successeurs. Néanmoins, Hittorf découvrait les rayons cathodiques, sur lesquels les travaux ultérieurs de Crookes appelèrent de nouveau l'attention, puis le mouvement s'accéléra, l'étude des rayons cathodiques, des rayons de Röntgen, des corps radio-actifs et de la conductibilité qu'ils produisent dans les gaz redonna d'abord un sens concret, physique, à la notion de charge électrique, devenue une pure entité *mathématique*. La structure discontinue, corpusculaire de ces charges, s'affirma avec une netteté que n'avaient jamais eue les conceptions atomistiques, pour aboutir par une voie purement expérimentale, dans le cas des charges négatives, au corpuscule de J.-J. Thomson, deux mille fois plus petit que l'atome d'hydrogène, en complet accord avec l'électron nécessité par le phénomène de Zeeman. Cette notion paraît être d'importance essentielle : entre autres conséquences, elle permet d'aborder l'explication des formes si complexes présentées par les phénomènes de décharge disruptive.

CHAPITRE I.

L'IONISATION PAR LES RAYONS DE RÖNTGEN.

1. Action des rayons de Röntgen sur les gaz. — Les propriétés des rayons de Röntgen les rapprochaient assez de la lumière ultra-violette pour qu'il fût naturel, immédiatement après leur découverte, de chercher s'ils possédaient aussi la propriété, signalée par Hertz pour l'ultra-violet, de décharger les corps électrisés. L'expérience, réalisée à la fois de différents côtés, donna l'effet prévu.

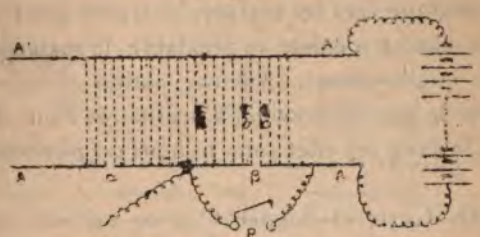
Une étude plus attentive du phénomène, faite par

Perrin (¹) en France et par J.-J. Thomson (²) en Angleterre, révéla une différence essentielle : alors que la lumière ultra-violette ordinaire devait, pour provoquer la décharge, frapper une surface métallique chargée négativement, il suffisait aux rayons de Röntgen de traverser un gaz placé dans le champ électrique pour que ce gaz fournît des quantités égales d'électricités positive et négative, se déplaçant ensuite le long des lignes de force, les positives dans le sens du champ et les négatives en sens inverse.

L'expérience suivante, due à Perrin, met ce fait en évidence d'une manière particulièrement nette (³) :

« Une plaque rectangulaire $\alpha\beta$, découpée dans l'une des armatures d'un condensateur AA', est liée à l'aiguille d'un électromètre E. Au début de l'expérience, elle est aussi liée au reste de l'armature A, qui joue ainsi le rôle d'anneau de garde (*fig.* 1). Enfin A et A' sont réunies par une batterie

Fig. 1.



d'accumulateurs qui maintient entre elles une différence de potentiel constante. On coupe la communication entre A et $\alpha\beta$ et l'on fait passer les rayons *qui ne touchent aucune des deux armatures*, distantes de 5^{cm}.

(¹) Jean Perrin, *Mécanisme de la décharge par les rayons de Röntgen* (*Éclairage électrique*, t. VII, juin 1896, p. 545, et *Journal de Physique*, 1896, p. 350).

(²) J.-J. Thomson et Rutherford, *Phil. Mag.*, t. XLII, 5e série, 1896, p. 392.

(³) Perrin, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XI, 1897, p. 496.

» La décharge est rapide lorsque les rayons, supposés perpendiculaires au plan de figure, passent en a; elle reste sensiblement la même quand ils passent en b; elle devient pratiquement nulle quand ils passent en c. »

La même propriété d'agir sur le gaz traversé appartient aux rayons secondaires que produisent les rayons de Röntgen en frappant la matière : en même temps, la radiation est absorbée par le gaz, beaucoup plus rapidement pour les rayons secondaires que pour les rayons de Röntgen eux-mêmes (*voir* la Note n° 90, IIe Partie).

2. Analogies avec la lumière ultra-violette. — Malgré la différence d'actions, l'analogie avec la lumière ultra-violette ne disparaît cependant pas : cette dernière provoque sur la surface des métaux qu'elle frappe une émission de charges négatives entièrement semblable, comme nous le verrons, à l'émission cathodique dans les gaz raréfiés : ces charges négatives se déplacent dans le champ électrique vers les surfaces chargées positivement, et si aucun champ n'existe au préalable, la surface frappée se charge positivement. Aucune action directe de la lumière sur le gaz n'intervient d'ordinaire. Nous désignerons dans la suite cet effet sous le nom de *phénomène de Hertz*.

Or, MM. Curie et Sagnac (1), en opérant aux plus basses pressions que la trompe à mercure permette d'obtenir, ont pu mettre en évidence un phénomène identique dans le cas des rayons de Röntgen. Mais il est masqué complètement aux pressions ordinaires par l'action directe des rayons sur le gaz, incomparablement plus intense.

De plus, M. Lenard a montré récemment (2) que les

(1) Curie et Sagnac, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1013.

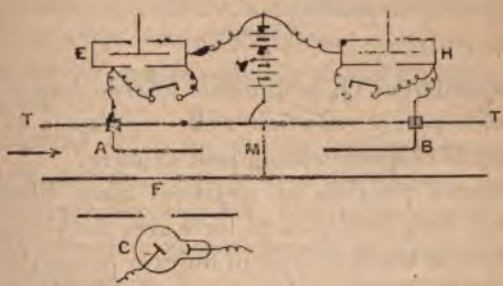
(2) Ph. Lenard, *Ann. der Phys.*, 4e série, t. I, 1900, p. 486; t. III, 1900, p. 298.

rayons ultra-violets de très petite longueur d'onde, très absorbables par les gaz, agissent sur eux de la même manière que les rayons de Röntgen. Bien que, comme nous le verrons, les modifications produites dans les gaz par les deux types de radiations ne soient pas complètement identiques, la continuité d'action paraît bien établie : l'action directe sur le métal, prépondérante dans le cas de la lumière ultra-violette, devient relativement insignifiante aux pressions ordinaires dans le cas des rayons X primaires ou secondaires.

3. Caractères de l'action sur le gaz. — Examinons de plus près la modification produite dans le gaz traversé par les rayons de Röntgen au moyen de la disposition expérimentale suivante, identique en principe à l'une des premières qui furent employées par J.-J. Thomson et Rutherford.

Un tube métallique T (*fig.* 2), percé en F d'une ouver-

Fig. 2.

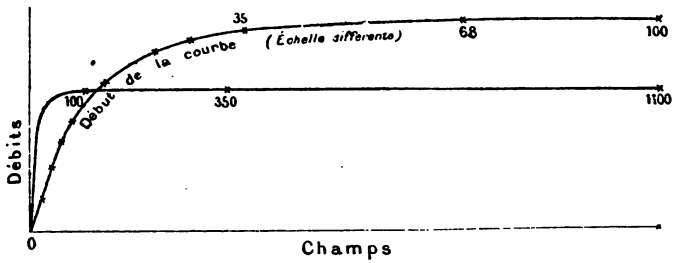


ture fermée par une lame mince d'aluminium, contient une tige métallique isolée A reliée à l'une des paires de quadrants d'un électromètre E, dont l'autre paire de quadrants est au sol, l'aiguille étant chargée. On peut créer un champ entre A et le tube T au moyen d'une batterie d'accumulateurs de force électromotrice V. Les rayons de Röntgen provenant du tube de Crookes C passent à tra-

vers F et agissent sur le gaz entre A et T, de sorte que A recueille par seconde une quantité d'électricité Q, que l'électromètre permet de mesurer. En même temps le tube T recueille — Q.

1° *Le champ ne peut extraire du gaz soumis aux rayons qu'une quantité limitée d'électricité.* — Le tube de Crookes fonctionnant dans des conditions constantes (faciles à réaliser avec un tube doux), les premières expériences ont montré que, si l'on augmente V, la *quantité recueillie* par seconde Q augmente tout d'abord, puis tend vers une limite finie Q_0, comme l'indique la courbe (*fig.* 3).

Fig. 3.



Nous appellerons Q_0 la *quantité libérée* dans le gaz en une seconde par la radiation : elle représente la limite supérieure de ce que le champ peut extraire.

Les charges positives et négatives ainsi libérées se déplacent le long des lignes de force avec des vitesses qui, comme nous allons le voir, sont finies et proportionnelles à l'intensité du champ. Si V est petit, les charges de signes contraires se déplaçant lentement restent longtemps en présence dans le gaz et une recombinaison partielle a lieu, de sorte que Q peut différer beaucoup de Q_0. Quand V augmente, la perte par recombinaison diminue et Q se rapproche de Q_0.

2° *Les charges libérées se déplacent dans le gaz avec une vitesse finie.* — Au lieu de laisser le gaz en repos

comme dans l'expérience précédente, faisons passer dans le tube T un courant de gaz dans le sens indiqué par la flèche. Si V a une valeur très élevée, il n'en résultera aucune modification sensible sur la quantité Q recueillie par A ; si au contraire V est suffisamment faible, le même courant gazeux produira une diminution de Q d'autant plus notable que V sera plus petit. Si les charges libérées se déplaçaient dans le gaz avec une vitesse indépendante du champ, aucun changement ne devrait se produire dans l'effet du courant gazeux quand on fait varier V.

L'expérience prouve donc que les charges libérées se déplacent dans le gaz avec une vitesse finie, d'autant plus grande que le champ est plus intense. Cette vitesse se compose en chaque point avec celle du courant gazeux. Si V est grand et le champ intense, les trajectoires ne sont pas sensiblement modifiées; elles restent voisines des lignes de force, trajectoires des charges quand le gaz est en repos. V diminuant, la vitesse du courant gazeux devient de même ordre que celle du mouvement des charges dans le champ, et une partie de celles-ci peut se trouver entraînée par le courant gazeux avant d'avoir atteint, soit A, soit T.

M. J. Zeleny (1) a pu sur ce principe fonder une méthode de mesure de la vitesse des charges dans un champ électrique d'intensité X. L'expérience montre que les charges positives et négatives se meuvent avec des vitesses différentes $k_1 X$ et $k_2 X$, proportionnelles au champ. Nous donnerons aux coefficients k_1 et k_2 le nom de *mobilités*. Dans l'air sec, à la température ordinaire et sous la pression normale, M. Zeleny a obtenu, en unités électrostatiques C.G.S. :

$$k_1 = 408, \qquad k_2 = 560,$$

(1) J. ZELENY, *Phil. Trans.*, t. CXCV, 1901, p. 193.

soit en moyenne une vitesse de $1^{cm},6$ par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre.

Dans l'air saturé de vapeur d'eau, les mobilités k_1 et k_2 sont beaucoup plus voisines, presque égales.

3° *La modification du gaz persiste un certain temps et disparaît par recombinaison progressive des charges libérées.* — Sur le prolongement du tube T, hors de la région traversée par les rayons de Röntgen, fixons une seconde tige isolée B reliée à un électromètre H. Une toile métallique à mailles larges M, placée entre A et B, séparera leurs champs. Si aucun courant de gaz n'est envoyé dans T et si la distance de A à M est suffisamment grande, aucune quantité d'électricité ne sera recueillie par B, *même si l'on isole* A *de manière à supprimer le champ entre* A *et* T. A étant toujours isolé, envoyons dans T un courant gazeux dans le sens de la flèche : l'électromètre H commence aussitôt à dévier, montrant que le gaz soumis en F à l'action des rayons reste modifié pendant le temps t nécessaire pour arriver dans le champ de B à travers M. La quantité maxima Q'_0 que B peut recueillir dans un champ très intense est toujours inférieure à Q_0 et augmente avec la vitesse du courant gazeux, indiquant qu'une recombinaison partielle des charges libérées s'est produite pendant le trajet, d'autant plus importante que t est plus grand.

Une semblable méthode a été utilisée, d'abord par M. Rutherford (n° 44, IIe Partie), puis par M. Townsend, pour l'élude quantitative de la recombinaison des charges.

Quand le gaz est en repos, les portions modifiées en F diffusent vers M (n° 16), mais la recombinaison est assez rapide pour qu'aucune charge appréciable ne reste libre dans le gaz au moment où la diffusion lui fait atteindre M.

Le dispositif précédent permet de montrer d'une manière très nette que la quantité d'électricité libérée sous l'action des rayons est limitée. Au lieu d'*isoler* A pour supprimer

le champ et laisser les charges libres dans le gaz jusqu'à leur arrivée dans le champ de B, créons un champ intense entre A et T, tout en maintenant le courant gazeux : la quantité recueillie par B devient nulle. Le gaz a cédé à A et T la totalité des charges que la radiation y avait libérées, et arrive en M avec ses propriétés ordinaires.

4. Hypothèse des ions. — L'idée est déjà ancienne d'admettre que les charges électriques mobiles dans les gaz sont portées par un nombre fini de centres provenant d'une dissociation des molécules neutres.

Les lois quantitatives découvertes par Faraday conduisent à supposer que les électrolytes sont le siège d'une semblable dissociation séparant ici la molécule saline en atomes ou radicaux chargés d'une quantité d'électricité proportionnelle à leur valence, chaque valence-gramme portant 96600 coulombs ou $96600 \times 3 \times 10^9$ unités électrostatiques. Dans la suite nous emploierons toujours ces dernières unités.

Cette quantité d'électricité passant à travers un voltamètre dégage donc 1^g d'hydrogène qui occupe 11160^{cm^3} dans les conditions normales. Si, dans ces conditions, 1^{cm^3} du gaz contient M molécules ou 2M atomes, et si e est la charge transportée par l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, il vient

$$96600 \times 3 \times 10^9 = 11160 \times 2\mathrm{M}e.$$

$$\mathrm{M}e = 1{,}29 \times 10^{10}. \qquad (1)$$

Si m est la masse de 1 atome d'hydrogène, on a

$$1 = 11160 \times 2\mathrm{M}m,$$

d'où

$$\frac{e}{m} = 96600 \times 3 \times 10^9 = 2{,}9 \times 10^{14}. \qquad (2)$$

Les valeurs numériques (1) et (2) sont fournies directement par l'expérience.

Dans un gaz qui se laisse traverser par des charges électriques, il avait paru naturel d'admettre une dissociation des molécules neutres en centres chargés, atomes ou radicaux, analogues aux ions des électrolytes : l'hypothèse fut faite par Giese (1) en 1882, au cours de ses recherches sur la conductibilité des flammes, puis par Schuster (2) en 1884 pour expliquer les phénomènes de la décharge disruptive dans les gaz raréfiés.

Mais de sérieuses difficultés s'élevaient : le passage du courant devrait s'accompagner d'une décomposition chimique dans le gaz comme dans l'électrolyte, la masse décomposée devant être la même après le passage d'une même quantité d'électricité dans une même substance, à l'état gazeux comme à l'état dissous (cas de HCl ou HI, par exemple). L'expérience ne paraît, au contraire, montrer dans les gaz qu'une décomposition chimique insignifiante (3) par rapport à celle que l'on observe dans les électrolytes.

De plus, la décharge disruptive dans les gaz monoatomiques (vapeur de mercure, argon, hélium), quoique plus facile que dans les autres gaz, présente exactement les mêmes caractères. Comment imaginer ici une dissociation de la molécule en atomes chargés ?

L'expérience est venue résoudre ces difficultés en montrant que *la dissociation en centres chargés de la molécule d'un gaz, quel que soit le nombre d'atomes dont celle-ci est composée, doit être considérée, dans la plupart des cas, comme étant de nature nouvelle, entièrement différente de la dissociation électrolytique.* Son mécanisme va ultérieurement se préciser pour nous.

Quoi qu'il en soit, les caractères présentés par la modi-

(1) W. Giese, *Wied. Ann.*, t. XVII, 1882, p. 1, 236, 519.

(2) Schuster, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXXVII, 1884, p. 317.

(3) E. Wiedemann et G.-C. Schmidt, *Wied. Ann.*, t. LXI, 1897, p. 737.

fication que subit un gaz soumis à l'action des rayons de Röntgen se représentent très bien si l'on admet que *le passage de la radiation fait subir à certaines molécules une dissociation particulière et crée dans le gaz des centres chargés*, les uns positivement, les autres négativement, en nombre limité, que le champ électrique peut séparer presque totalement, s'il est assez intense et ne leur laisse pas le temps de se recombiner au moment de leurs collisions.

En l'absence du champ, après que les rayons ont cessé d'agir, la recombinaison finit par être totale, et la modification du gaz disparaît au bout d'un temps variable avec l'intensité de la radiation.

Bien qu'il eût été préférable d'adopter ici une terminologie différente de celle qui est devenue classique pour les électrolytes, je me conformerai à l'usage en conservant le mot *ions* pour désigner les centres chargés que la radiation crée à l'intérieur du gaz et dont l'existence se trouve confirmée de façon saisissante par la manière dont le gaz ionisé se comporte en présence de vapeur d'eau sursaturante.

5. Expériences de condensation. — Si l'on détend brusquement un gaz saturé de vapeur d'eau ou si l'on y dirige par une étroite ouverture un jet de vapeur provenant d'une chaudière à température plus élevée, une sursaturation momentanée se produit, qui doit disparaître par condensation de la vapeur en excès. Cette sursaturation est mesurée par le rapport, analogue à l'*état hygrométrique* :

$$S = \frac{m_1}{m_2}$$

de la masse m_1 de vapeur contenue dans l'unité de volume du gaz sursaturé, à la masse m_2 suffisante pour le saturer à la même température.

On sait que, si le gaz est complètement privé de poussières et la sursaturation pas trop grande, la condensation ne peut se produire que lentement sur les parois du récipient par diffusion de la vapeur en excès. Aucune gouttelette ne se forme dans la masse du gaz : on démontre, en effet, par un raisonnement simple dû à Lord Kelvin, que la pression π' de la vapeur en équilibre avec une goutte sphérique de rayon r est *supérieure* à la pression maxima π au contact d'une surface liquide plane, de la quantité

$$\pi' - \pi = \frac{2\rho}{\sigma - \rho}\,\frac{A}{r}$$

où σ représente la densité du liquide, ρ celle de la vapeur et A la tension superficielle.

Cet excès variant en raison inverse du rayon de la goutte, la vapeur sursaturante par rapport à une surface plane ne doit plus l'être par rapport à une goutte de rayon suffisamment petit. La goutte, pour se former dans un gaz privé de poussières, devant commencer par être très petite, de l'ordre des dimensions moléculaires, ne pourra continuer à s'accroître que si la sursaturation S est extrêmement grande.

On conçoit que ce raisonnement cesse d'être applicable lorsque des poussières sont présentes et peuvent servir de germes pour la formation des gouttes dans la masse du gaz : la grosseur des gouttes, entre lesquelles la masse d'eau condensée devra se partager, dépendant du nombre des germes présents. Si ce nombre est petit, chaque goutte sera très grosse et tombera très vite après sa formation : on aura une condensation sous forme de pluie. Si ce nombre est très grand, les gouttes petites et nombreuses resteront longtemps en suspension dans le gaz en formant un brouillard qui descendra lentement.

D'autres causes que la présence de poussières peuvent

provoquer la formation des gouttes : des réactions chimiques produites au voisinage, telles que la combustion par flamme, la production d'une aigrette, et, d'une façon générale, *la présence de charges électriques dans le gaz* facilitent la condensation. L'étude de ces actions sur les jets de vapeur a été faite par R. von Helmholtz et Richarz (1), qui attribuent aux ions chargés présents dans le gaz la propriété de servir de centres pour la condensation. L'influence de ces charges électriques sur la formation des gouttes est d'une telle netteté que M. Lenard (2) a pu se servir de jets de vapeur pour mettre en évidence la conductibilité électrique créée dans les gaz par le passage des rayons ultra-violets de très courte longueur d'onde.

L'étude précise de ces phénomènes est due principalement à M.-C.-T.-R. Wilson (3), qui s'est servi, pour produire une sursaturation S bien déterminée, de la détente brusque d'un gaz saturé de vapeur d'eau à la température ordinaire. J'entrerai ici dans quelques détails sur ces expériences, parce qu'elles fournissent des indications précieuses et nous permettront d'aller plus avant dans l'étude du phénomène de l'ionisation.

Si v_1, θ_1, v_2, θ_2 sont les volumes et les températures absolues du gaz avant et après la détente, et si celle-ci est assez brusque pour qu'on puisse la traiter comme adiabatique, on a

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1},$$

γ étant le rapport des deux chaleurs spécifiques.

---

(1) R. von Helmholtz et Richarz, *Wied. Ann.*, t. XL, 1890, p. 161.

(2) Ph. Lenard, *Ann. der Phys.*, t. I, 1900, p. 486; t. III, 1900, p. 298.

(3) C.-T.-R. Wilson, *Phil. Trans.*, t. CLXXXIX, 1897, p. 265; t. CXCII, 1899, p. 403; t. CXCIII, 1900, p. 289.

Si π_1 et π_2 sont les pressions maxima ordinaires, au contact d'une surface plane, qui correspondent à θ_1 et θ_2,

$$S = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \frac{\pi_1}{\pi_2} \times \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2} \times \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{\gamma}.$$

La mesure de θ_1 et de $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ permet donc de calculer θ_2, puis π_2 et par suite S.

Si des gouttes peuvent se produire dans le gaz ainsi sursaturé par la brusque détente, une partie de la masse m_1 de vapeur d'eau qu'il contient par unité de volume se condensera. De cette condensation va résulter un réchauffement du gaz dont la température finale θ_3 sera supérieure à sa température θ_2 immédiatement après la détente. Si m_3 est la masse de vapeur d'eau nécessaire par unité de volume pour saturer le gaz à la température θ_3, la masse condensée sera:

$$m = m_1 - m_3,$$

m_3 et θ_3 étant fournis par l'équation calorimétrique

$$\lambda(m_1 - m_3) = c\rho(\theta_3 - \theta_2), \tag{3}$$

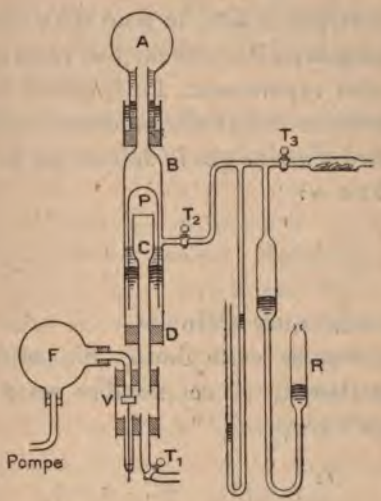
où λ est la chaleur de vaporisation de l'eau, c la chaleur spécifique du gaz sous volume constant et ρ sa densité.

6. L'appareil employé dans la plus grande partie de ces recherches est représenté figure 4. Il doit satisfaire à cette condition de produire en un temps aussi court que possible une détente bien connue $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ dans une masse de gaz toujours la même qu'on aura soigneusement débarrassée de poussières, comme il va être indiqué, par un nombre suffisant de détentes préalables.

Le gaz soumis à la détente occupe le récipient AB dont la partie A peut être facilement changée d'une expérience à l'autre. Le tube renversé P, dont le bord inférieur est soigneusement rodé, constitue le piston dont le déplace-

ment produit la détente : quand le robinet T_1 est ouvert, T_2 étant fermé, le piston P est soulevé et la pression du gaz dans AB est sensiblement la pression extérieure. Mais si l'on vient à fermer T_1 et à tirer la valve V qui

Fig. 4.



met brusquement l'intérieur de P en communication avec le vase F, où une trompe à eau fait constamment le vide, P descend très rapidement et s'arrête quand son bord inférieur vient frapper contre le bouchon de caoutchouc D. On examine l'effet produit dans A par cette brusque détente en dirigeant dans ce récipient le faisceau lumineux convergent produit par une lentille : les gouttes condensées se voient facilement sur le trajet des rayons lumineux.

On ramène P dans sa position primitive en ouvrant T_1 et tout est prêt pour une nouvelle détente dont la grandeur $\frac{p_2}{p_1}$ reste absolument la même à chaque ouverture de la valve V. On a réglé au préalable la grandeur de cette

détente au moyen du résevoir R. Le robinet T_3 permet l'introduction des gaz.

Quand le gaz vient d'être introduit dans AB, les premières détentes, même faibles, produisent toujours une abondante condensation due à la présence des poussières. On laisse tomber les gouttes ainsi formées, qui entraînent leurs germes, et peu à peu, au bout d'un certain nombre de détentes, les gouttes deviennent plus rares et plus grosses et tombent plus rapidement. Puis, quand les poussières sont complètement entraînées, *aucune condensation ne se produit plus,* à moins que la détente ne devienne supérieure pour l'air à :

$$\frac{v_2}{v_1} = 1,25 \qquad \text{d'où} \qquad S = 4,2,$$

si θ_1 est la température ordinaire.

Dès qu'on dépasse cette limite, un petit nombre de gouttes apparaissent, et ce nombre reste à peu près constant jusqu'à ce que

$$\frac{v_2}{v_1} = 1,38 \qquad \text{ou} \qquad S = 8 ;$$

à ce moment, le nombre des gouttes augmente brusquement, et l'on voit se former un brouillard très dense et très fin, qui diffracte fortement le faisceau lumineux convergeant dans A, au moyen duquel on peut suivre sa chute. Les deux valeurs limites de $\frac{v_2}{v_1}$ sont très nettement marquées.

7. Dirigeons maintenant au travers de A les rayons de Röntgen provenant d'un tube de Crookes et produisons la détente pendant leur passage ou quelques secondes après qu'ils ont cessé : au-dessous de la limite 1,25 aucune condensation ne se produit dans le gaz, mais, dès que la détente atteint cette limite, *au moment même où elle produisait tout à l'heure un petit nombre de gouttes,*

elle produit maintenant un nuage d'autant plus abondant et plus fin que la radiation est plus intense ou qu'elle a cessé depuis un temps moins long.

Ainsi donc il existe normalement dans le gaz un petit nombre de centres qui peuvent provoquer la formation de gouttes dès que la détente devient supérieure à 1,25, et le passage des rayons de Röntgen crée des centres analogues, jouissant de la même propriété, en nombre beaucoup plus considérable.

Ces centres de condensation, germes des gouttes d'eau, sont-ils les ions mêmes dont nous parlions plus haut?

Il y aura lieu de le penser si nous montrons que ces centres sont *électriquement chargés, qu'ils se meuvent dans un champ électrostatique*. Modifions dans ce but le récipient A (*fig.* 4) en y introduisant deux lames métalliques parallèles entre lesquelles nous pouvons établir un champ électrique X. Sous l'action de ce champ, les ions créés dans le gaz placé entre les lames vont se mouvoir vers elles avec les vitesses $k_1 X$ et $k_2 X$ (n° 3), et, pour une même intensité de la radiation, le nombre des ions présents dans le gaz par unité de volume doit être d'autant plus faible que X est plus grand. En effet, les ions produits dans un élément de volume pendant le temps dt se trouvent répartis, sous l'action du champ, dans une longueur $k_1 X dt$ pour les ions positifs et $k_2 X dt$ pour les ions négatifs.

Or l'expérience montre que, si l'on produit une détente en présence du champ X pendant le passage de la radiation, le nombre des gouttes formées est aussi d'autant plus faible que le champ est plus intense, et par suite diminue en même temps que le nombre des ions.

Si, de plus, la détente est produite un instant après que la radiation a cessé, aucune condensation n'a plus lieu, contrairement à ce qui se passait en l'absence du champ. Les derniers ions produits par la radiation ont

ici, grâce au champ, été recueillis par les lames avant la détente, et les centres de condensation disparaissent en même temps que les ions.

La présence des centres de condensation paraît donc bien étroitement liée à la présence de charges libérées dans le gaz : en même temps que celles-ci disparaissent par recombinaison ou par action d'un champ, disparaissent aussi les centres de condensation que la radiation avait créés.

De plus, les mêmes caractères se retrouvent exactement lorsque, au lieu d'employer les rayons de Röntgen, on rend le gaz conducteur par tout autre moyen : la production de charges libres dans le gaz par action des rayons des corps radio-actifs, par la décharge en aigrettes, par action de la lumière ultra-violette sur un métal chargé négativement (phénomène de Hertz), correspond toujours à un accroissement extrêmement marqué du nombre des gouttes qui se forment au moment où la détente atteint la limite 1,25.

D'autre part, M. Wilson (1) a montré irréfutablement que l'air présente d'une manière normale une conductibilité très faible : l'air doit donc renfermer constamment un petit nombre d'ions, et nous avons vu (n° 6) qu'il renferme aussi en petit nombre des centres de condensation identiques à ceux que produisent les rayons de Röntgen. La faible ionisation permanente de l'air paraît être due à la présence, en quantité extraordinairement faible, d'une matière radioactive analogue à celle que dégage le thorium et dont l'étude est poursuivie en ce moment par divers physiciens.

De la simultanéité d'existence des ions et des centres de condensation il est logique d'induire que les centres de condensation eux-mêmes portent les charges mobiles, qu'ils sont constitués par les ions.

Il est d'ailleurs conforme aux prévisions théoriques

(1) C.-T.-R. Wilson, *Phil. Trans.*, A., t. CXCIII, 1900, p. 289.

que la présence d'une charge électrique, sur un centre de condensation, facilite grandement la formation de la goutte par abaissement de la pression de la vapeur en équilibre avec elle.

Les molécules d'un gaz sont en effet polarisables électriquement, d'autant plus que le pouvoir inducteur spécifique du gaz est plus élevé, et doivent par suite être attirées vers les régions de champ électrique intense. Les molécules de vapeur d'eau, dont le pouvoir inducteur est exceptionnellement grand, doivent plus que toutes les autres subir cette attraction de la part d'une petite goutte chargée.

Il en doit résulter un abaissement de la pression de vapeur en équilibre avec elle, une plus grande facilité de condensation. On conçoit d'ailleurs que la tension superficielle produise l'effet inverse, puisqu'elle tend à diminuer la surface de la goutte et par suite son volume. D'où l'accroissement de pression de vapeur signalé plus haut.

En fait, d'accord avec l'image précédente, où le centre chargé électriquement attire les molécules de vapeur d'eau, de pouvoir inducteur spécifique élevé, comme un corps électrisé attire les poussières voisines, un raisonnement basé sur les propriétés connues du potentiel thermodynamique (1) permet de conclure qu'une goutte d'eau de rayon r, de charge électrique e, a une pression π'' *moindre* que la pression π' d'une goutte non chargée de même rayon, de la quantité

$$\pi' - \pi'' = \frac{\rho}{\sigma - \rho} \frac{e^2}{8\pi r^4}.$$

Cette *diminution* qui rend la condensation plus facile, variant en raison inverse de r^4, aura, par rapport à l'*accroissement* que produit la tension superficielle, inverse-

(1) J.-J. Thomson, *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*, 1888. — *Phil. Mag.*, t. XXXVI, 1893, p. 313

ment proportionnel à r, une importance d'autant plus grande que r sera plus petit.

L'hypothèse est donc cohérente d'admettre que les charges libérées dans le gaz par la radiation sont portées par un nombre fini d'ions, de centres chargés, les uns positivement, les autres négativement, en nombre égal à celui des gouttes supplémentaires qu'une détente convenable produit dans le gaz ionisé.

8. Importance théorique des expériences de condensation. — Un caractère remarquable des expériences précédentes est la manière particulièrement nette dont elles *justifient, pour la première fois, l'hypothèse atomique*, en montrant la structure discontinue des charges électriques portées par la matière. *Elles permettent de saisir individuellement chaque centre électrisé*, germe d'une goutte d'eau, et par suite de *compter* le nombre de ces centres présents dans un volume déterminé du gaz.

Nous verrons (n° 12) comment le Professeur J.-J. Thomson a pu déduire de là une mesure en valeur absolue de la charge portée par un ion dans les gaz, atteignant ainsi l'unité naturelle de charge électrique, probablement indivisible, quantité minima que puisse transporter un centre électrisé.

9. Différences entre les ions des deux signes. — Nous avons vu plus haut (n° 3) que les ions des deux signes ont des mobilités k_1 et k_2 différentes dans l'air sec. A cette première dissymétrie, que nous verrons plus loin s'accentuer d'une manière singulière, vient s'ajouter ici une seconde différence relative à la détente minima nécessaire pour former des gouttes sur les ions négatifs et sur les positifs.

Ce fait fut signalé pour la première fois par J.-J. Thomson à propos de ses recherches sur la charge d'un ion en valeur absolue (1). Nous savons qu'au moment où

(1) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1898, p. 528.

la détente atteint 1,25 dans l'air ionisé saturé de vapeur d'eau ($S = 4$ environ), une condensation abondante se produit. La détente augmentant, un accroissement brusque du nombre des gouttes a lieu dans l'air ionisé dès que la détente dépasse 1,31 ($S = 6$ environ).

Ce fait fut attribué par J.-J. Thomson à une différence d'action des ions des deux signes, les négatifs provoquant la condensation plus facilement que les positifs. Pour les détentes comprises entre 1,25 et 1,31, les ions négatifs seuls servent de germes pour la condensation; au delà de 1,31, les ions des deux signes agissent également et se partagent la masse d'eau condensée, les gouttes devenant plus nombreuses et plus fines.

Ce résultat est de très grande importance au point de vue météorologique, puisqu'il permet d'expliquer l'électrisation négative du sol par la chute des gouttes de pluie chargées négativement qui se forment les premières par détente dans les couches supérieures de l'atmosphère constamment ionisées.

Pour montrer nettement cette dissymétrie en détendant un gaz qu'on sait ne contenir que des ions d'un seul signe M. C.-T.-R. Wilson (1) a remplacé le récipient A de la figure 4 par celui représenté figure 5. Il est partagé en son milieu par une cloison métallique étanche AB.

Les rayons de Röntgen passant à travers une mince fenêtre d'aluminium ionisent le gaz de part et d'autre de AB dans une couche de très faible épaisseur, grâce à l'écran de plomb épais E.

Si la lame C est portée à un potentiel plus élevé que AB, les ions négatifs produits dans la partie gauche se déplaceront vers C, tandis que les ions positifs, ayant une distance très faible à parcourir, seront recueillis presque immédiatement par AB. Le gaz à gauche de AB ne contiendra donc sensiblement que des ions négatifs.

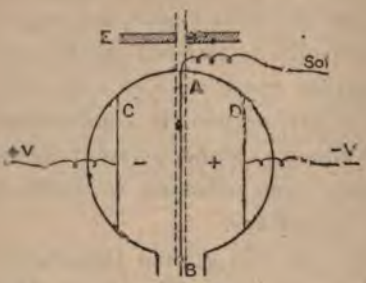
---

(1) C.-T.-R. Wilson, *Phil. Trans.*, A., t. CXCIII, 1900, p. 289.

Si, au contraire, D est maintenu à un potentiel plus faible que celui de AB, le gaz situé à droite de AB ne contiendra presque exclusivement que des ions positifs.

Si, dans ces conditions, on produit pendant le passage

Fig. 5.



de la radiation une détente égale à 1,25, un brouillard se forme seulement du côté gauche, sur les ions négatifs, et il faut atteindre une détente égale à 1,31 pour que la condensation devienne abondante du côté positif.

10. Les ions des deux signes portent la même charge. — Si l'écran E est symétriquement placé, les ionisations sont également intenses de part et d'autre de AB; C et D recueilleront dans le même temps des quantités d'électricité égales et de signes contraires, et comme les mobilités k_1 et k_2 sont très voisines dans l'air saturé de vapeur d'eau (n° 3), les quantités d'électricité portées par les ions présents dans le gaz seront les mêmes de part et d'autre de AB. Un renversement des deux champs permet d'ailleurs d'éliminer tout défaut de symétrie.

Or, l'expérience va nous montrer que ces charges égales en valeur absolue sont portées par des nombres égaux d'ions positifs et négatifs.

En effet, quand la détente devient suffisante pour que chacun des ions puisse former une goutte

$$\left(\frac{v_2}{v_1} = 1{,}35 \text{ environ}\right),$$

une détente ultérieure ne produisant plus de condensation notable, la comparaison du nombre des ions se déduira de l'observation de la vitesse de chute pour les deux brouillards formés en même temps à droite et à gauche. Si les ions présents sont en nombres égaux, comme la quantité d'eau disponible est la même, les gouttes formées devront être égales et devront tomber avec la même vitesse. C'est précisément ce que donne l'expérience.

Donc, des charges positive et négative égales en valeur absolue sont portées par le même nombre d'ions. Chacun de ceux-ci doit porter la même charge e'.

11. Production simultanée de nombres égaux d'ions des deux signes. — Des quantités égales d'électricité positive et négative étant libérées simultanément dans le gaz au moment de l'ionisation, il résulte de ce qui précède que la radiation doit produire toujours des nombres égaux d'ions des deux signes.

Nous verrons plus loin comment ce résultat a été confirmé et précisé par M. Townsend au moyen d'une méthode entièrement différente, qui lui a permis de montrer que la *charge commune e' portée par tous les ions est toujours égale en valeur absolue à la charge e que transporte l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse.*

12. Charge absolue d'un ion. — Cette charge e' a été mesurée par J.-J. Thomson (1) en comptant les gouttes formées par condensation sur les ions qui transportent une quantité connue d'électricité.

Nous avons vu comment (n° 5) la détente $\frac{v_2}{v_1}$ permet de calculer la masse m de l'eau condensée par unité de volume du gaz détendu. Si N est le nombre des ions négatifs présents dans l'unité du volume initial, et P le nombre des ions positifs, le nombre des gouttes qu'ils produisent

(1) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1898, p. 528.

dans l'unité du volume final est

$$(N + P)\frac{v_1}{v_2},$$

et si ν est le nombre des gouttes formées en l'absence de la radiation par la même détente, le nombre total est

$$\nu + (N + P)\frac{v_1}{v_2}.$$

La vitesse de chute U des gouttes, observée en suivant le niveau supérieur du brouillard formé, est liée à leur rayon r par la relation

$$U = \frac{2}{9}\frac{gr^2}{\mu},$$

μ étant le coefficient de viscosité de l'air, et g l'accélération de la pesanteur.

L'observation de U donne donc r et, par suite, le volume de chaque goutte. On a

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3\left[\nu + (N + P)\frac{v_1}{v_2}\right].$$

En l'absence de la radiation, le rayon des gouttes r_0 et leur vitesse de chute U_0 sont plus grands et donnent ν par

$$m = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \nu,$$

d'où N + P. La radiation doit être assez peu intense pour qu'une seule détente suffise à former des gouttes sur tous les ions présents.

Si e' est la charge commune aux ions des deux signes, la somme des charges en valeur absolue contenues dans l'unité du volume initial est

$$(N + P)e'.$$

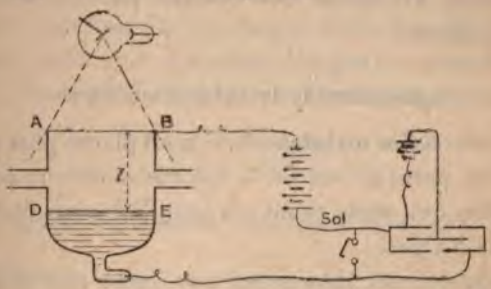
Le récipient A de l'appareil de détente (*fig.* 4) était modifié comme l'indique la figure 6. Entre la surface de

l'eau DE et la lame mince d'aluminium AB traversée par les rayons, on établissait une différence de potentiel connue V produisant un champ $\frac{V}{l}$ où les ions des deux signes se mouvaient avec les vitesses

$$k_1 \frac{V}{l} \quad \text{et} \quad k_2 \frac{V}{l}.$$

Si I est la quantité d'électricité recueillie par seconde

Fig. 6.



par la surface DE égale à S, et mesurée par un électromètre de capacité connue, on a

$$I = SN e' k_2 \frac{V}{l} + SP e' k_1 \frac{V}{l} = S e' \frac{V}{l} (N k_2 + P k_1).$$

Ou, comme on a sensiblement, dans l'air saturé de vapeur d'eau, $k_1 = k_2 = k$,

$$I = \frac{SVk}{l} (N + P) e',$$

d'où

$$e' = \frac{Il}{kVS(N+P)};$$

k est connu d'après les mesures de mobilité (Chap. IV), I est mesuré par l'électromètre et N + P par une expérience de condensation, la détente étant produite pendant le passage du courant I au travers du gaz.

On a trouvé ainsi des nombres très voisins pour l'air et l'hydrogène et oscillant autour de la valeur

$$e' = 7 \times 10^{-10} \text{ unités électrostatiques.}$$

Nous verrons plus loin (n° 17) comment M. Townsend (1) a pu démontrer *que cette charge e' est égale à celle que transporte l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse,* et comment il a pu confirmer, par l'étude de la diffusion des ions dans le gaz, les résultats que nous venons d'obtenir relativement à l'égalité des charges portées par les ions des deux signes.

Application de la théorie cinétique.

Il est nécessaire maintenant de nous placer plus complètement au point de vue de la théorie cinétique pour préciser l'idée que nous avons pu jusqu'ici nous former des ions dans les gaz.

L'hypothèse des ions prend une force nouvelle et une grande netteté quand on l'associe à l'image précise du milieu gazeux que la théorie cinétique a permis de construire.

Je vais essayer d'en tirer tout d'abord une représentation simple des phénomènes de diffusion et de déplacement dans un champ électrique. On verra plus loin (Chap. III) comment l'image cinétique m'a permis d'analyser de plus près le phénomène de la recombinaison des ions de signes contraires, et de prévoir des relations numériques que l'expérience est venue confirmer.

Cherchons donc à suivre, en adoptant les notions fondamentales de la théorie cinétique des gaz, les conséquences auxquelles conduit l'hypothèse de centres électrisés présents parmi les molécules.

13. Attraction des molécules par les centres chargés. — Si M est le nombre des molécules du gaz par

(1) Townsend, *Philos. Trans.*, A., t. CXCIII, 1899, p. 129.

unité de volume, m la masse de l'une d'elles, u^2 le carré moyen de leur vitesse d'agitation thermique, on sait que la pression ϖ du gaz est donnée par

$$\varpi = \frac{1}{3} M m u^2.$$

Les centres portant les charges libres dans le gaz exercent une action attractive énergique sur les molécules voisines. Pour avoir une idée de son ordre de grandeur, calculons le moment électrostatique μ de la molécule d'oxygène polarisée par un champ électrique X. Si K′ est le pouvoir inducteur spécifique du gaz, le moment électrique de l'unité de volume est égal à la polarisation

$$A = \frac{(K' - 1)X}{4\pi}.$$

Et si M est le nombre des molécules par unité de volume,

$$\mu = \frac{A}{M} = \frac{(K' - 1)X}{4\pi M}.$$

L'ion qui porte une charge $e' = 7 \times 10^{-10}$ produit à la distance r un champ $\frac{e'}{r^2}$, et la force attractive qui en résulte sur la molécule est

$$f = \mu \frac{dX}{dr} = \frac{K' - 1}{4\pi M} X \frac{dX}{dr} = \frac{K' - 1}{2\pi M} \frac{e'^2}{r^5} (1).$$

(1) Cette formule ne donne qu'une expression approchée de l'attraction d'une molécule par un centre chargé; on l'obtient en supposant uniforme le champ produit par ce centre dans le volume occupé par la molécule. J'ai pu obtenir, par l'emploi des fonctions de Laplace, la solution complète du problème, dans le cas où les molécules sont supposées sphériques, et montrer que la solution approchée en fournit bien le terme principal.

Soit K le pouvoir inducteur spécifique du diélectrique supposé homogène qui constitue la molécule sphérique de rayon a, dont le centre O est situé à la distance r du point M portant la charge e'.

Le potentiel total V, dû au point M et à la sphère polarisée, satisfait

Cette force attractive varie donc en raison inverse de la cinquième puissance de la distance. Le travail qu'elle fournit quand la distance diminue depuis l'infini jusqu'à r est

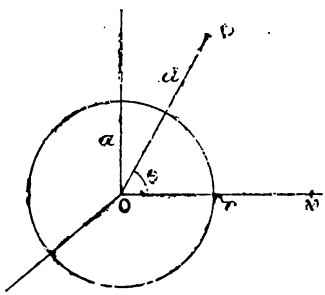
$$W = \int_r^\infty f\,dr = \frac{K'-1}{8\pi M}\frac{e'^2}{r^4}.$$

à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ à l'extérieur comme à l'intérieur de la sphère, puisque le diélectrique est homogène. On a d'ailleurs au point P (*fig.* 7), dont la distance au point M est ρ,

$$V = V' + \frac{e'}{\rho}, \tag{1}$$

V' étant le potentiel dû au diélectrique polarisé; V et $\frac{e'}{\rho}$ satisfaisant à

Fig. 7.



l'équation de Laplace, il en est de même de leur différence V'. On aura donc

$$V' = \sum_0^\infty \frac{Y_n d^n}{a^{n+1}} = V'_i \tag{2}$$

à l'intérieur de la sphère et

$$V' = \sum_0^\infty \frac{Y_n a^n}{d^{n+1}} = V'_e \tag{3}$$

à l'extérieur, Y_n étant un harmonique zonal d'ordre n, puisque le champ est évidemment de révolution autour de OM.

Si l'on développe de la même manière la fonction $\frac{1}{\rho}$, on a, pour $d < r$,

$$\frac{1}{\rho} = \sum (-1)^n \frac{P_n d^n}{r^{n+1}}, \tag{4}$$

P_n comme Y_n étant un harmonique zonal, fonction seulement de $\cos\theta$

Comparons cette quantité à l'énergie cinétique moyenne de la molécule $w = \frac{1}{2} mu^2$:

$$\frac{W}{w} = \frac{K' - 1}{4\pi M mu^2} \frac{e^2}{r^4} = \frac{K' - 1}{12\pi\varpi} \frac{e'^2}{r^4},$$

ϖ étant la pression du gaz.

---

la fonction $P_n(\cos\theta)$ est connue sous le nom de *polynome de Legendre*. Pour $\theta = 0$ on a

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{r - d} = \sum (-1)^n \frac{d^n}{r^{n+1}},$$

donc

(5) $$P_n(1) = 1.$$

A la surface de la sphère, pour $d = a$ le champ électrique dérivé du potentiel V présente une discontinuité. Sa composante normale à l'extérieur $-\left(\frac{\partial V}{\partial d}\right)_e$ est différente de sa composante normale à l'intérieur $-\left(\frac{\partial V}{\partial d}\right)_i$. Le théorème de la conservation du flux d'induction donne la relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial d}\right)_e = K\left(\frac{\partial V}{\partial d}\right)_i \qquad \text{pour} \qquad d = a.$$

En remplaçant V par l'expression (1) il vient, pour $d = a$,

$$\frac{\partial V'_e}{\partial d} + e' \frac{\partial}{\partial d} \frac{1}{\rho} = K \frac{\partial V'_i}{\partial d} + K e' \frac{\partial}{\partial d} \frac{1}{\rho}.$$

D'après (2), (3) et (4),

$$\sum_1^\infty \left(K + 1 + \frac{1}{n}\right) Y_n = (K - 1) e' \sum_1^\infty (-1)^{n-1} \frac{P_n a^{n+1}}{r^{n+1}},$$

d'où

$$Y_n = e' \frac{K - 1}{K + 1 + \frac{1}{n}} (-1)^{n-1} \frac{P_n a^{n+1}}{r^{n+1}}$$

et

$$V'_e = \sum \frac{Y_n a^n}{d^{n+1}} = e' \sum_1^\infty (-1)^{n-1} \frac{K - 1}{K + 1 + \frac{1}{n}} \frac{a^{2n+1}}{r^{n+1}} \frac{P_n}{d^{n+1}}.$$

L'attraction de la sphère par le point M est égale à l'action de la

K′ — 1 est proportionnel à ϖ, et l'on a pour l'oxygène ou pour l'air K′ = 1,0006 pour $\varpi = 10^6$; d'où, puisque

$$e' = 7 \times 10^{-10},$$

$$\frac{W}{w} = \frac{4}{5} \times \frac{10^{-29}}{r^4}.$$

Or, le diamètre d'une molécule est, d'après la théorie

---

sphère sur la charge de M, c'est-à-dire à

$$F = e' \left(- \frac{\partial V'_e}{\partial d} \right)_r ;$$

$- \left(\frac{\partial V'_e}{\partial d} \right)_r$, champ produit au point M par la sphère polarisée, s'obtiendra en donnant à d la valeur r dans $- \frac{\partial V'_e}{\partial d}$.

Or

$$- \frac{\partial V'_e}{\partial d} = e' \sum (-1)^{n+1} \frac{K-1}{K+1+\frac{1}{n}} \frac{a^{2n+1}}{r^{n+1}} \frac{(n+1) P_n}{d^{n+2}},$$

d'où

$$F = e'^2 \sum \frac{K-1}{K+1+\frac{1}{n}} \frac{(n+1) a^{2n+1}}{r^{2n+3}}, \tag{6}$$

puisque d'après (5) on a, pour le point M,

$$\cos\theta = 1, \qquad P_n = 1.$$

L'expression de F donne, pour l'énergie potentielle relative de la sphère et de la charge e',

$$W = \frac{e'^2}{2} \sum_1 \frac{K-1}{K+1+\frac{1}{n}} \frac{a^{2n+1}}{r^{2n+2}}$$

ou, si l'on fait intervenir le volume de la sphère,

$$v = \tfrac{4}{3} \pi a^3,$$

$$W = \frac{3v}{8\pi} \frac{K-1}{K+2} \frac{e'^2}{r^4} \left(1 + \frac{K+2}{K+\frac{3}{2}} \frac{a^2}{r^2} + \frac{K+2}{K+\frac{4}{3}} \frac{a^4}{r^4} + \dots \right). \tag{7}$$

Le premier terme du développement donne bien la formule employée dans le texte.

. Il suffit en effet, pour la retrouver, d'établir la relation qui existe entre le pouvoir inducteur spécifique K′ du gaz pris en masse et le pou-

cinétique, de l'ordre $\frac{1}{3} \times 10^{-7}$, et si nous prenons ce nombre comme limite inférieure de la distance de la molécule au centre chargé, il vient :

$$\frac{W}{w} = 6 \text{ environ.}$$

L'attraction du centre pour les molécules est donc assez grande pour maintenir en contact avec lui les molécules immédiatement voisines, et d'autant plus énergiquement que le pouvoir inducteur spécifique de celles-ci est plus élevé. Nous verrons que, conformément à cette prévision, les résultats expérimentaux conduisent à penser que chaque centre chargé libre dans le gaz groupe autour de lui un certain nombre de molécules qu'il rend solidaires de son mouvement d'agitation thermique. Les agglomérations ainsi constituées, variables avec les conditions de température et de pression du gaz, variables avec le signe de la charge portée, puisque les mobilités k_1 et k_2 sont généralement différentes, et pouvant se réduire au seul centre initial, constitueront les *ions*.

---

voir inducteur spécifique K de la substance qui constitue chaque molécule supposée sphérique.

Si on limite la formule (6) à son premier terme, on en déduit, pour le moment électrostatique μ de la sphère de volume v polarisée par le champ $X = \frac{e}{r^2}$, l'expression

$$\mu = \frac{3v}{4\pi} \frac{K-1}{K+2} X = \frac{K'-1}{4\pi M} X,$$

$$K'-1 = 3Mv \frac{K-1}{K+2}.$$

D'où l'on déduit pour W, en limitant l'expression (7) à son premier terme,

$$W = \frac{3v}{8\pi} \frac{K-1}{K+2} \frac{e'^2}{r^4} = \frac{K'-1}{8\pi M} \frac{e'^2}{r^4}.$$

14. Le nombre de ces *ions* par unité de volume (centimètre cube), déduit des expériences de condensation, est, dans les conditions expérimentales ordinaires, toujours inférieur à 10^7 pour les ionisations les plus intenses. Or la théorie cinétique des gaz conduit à admettre pour le nombre M, sous la pression normale, une valeur plus grande que 10^{19}, de sorte que les molécules sont à la pression ordinaire au moins 10^{12} fois plus nombreuses que les ions.

Ceux-ci participant au mouvement général d'agitation du gaz, leurs chocs contre les molécules auront pour effet de rendre leur énergie cinétique moyenne égale à celle des molécules du gaz. Si m_1 est la masse de l'agglomération qui constitue l'ion positif, u_1^2 le carré moyen de sa vitesse d'agitation, m_2 et u_2 les quantités correspondantes pour l'ion négatif, on aura :

$$m_1 u_1^2 = m_2 u_2^2 = m u^2.$$

Étant donnée l'extrême rareté relative des ions, leurs chocs contre les molécules seront infiniment plus nombreux que les chocs entre deux ions : nous aurons à parler de ces derniers à propos de la recombinaison ; mais ce sont les chocs des ions contre les molécules qui déterminent les lois de leur déplacement dans le gaz en la présence ou en l'absence d'un champ.

15. Chemin moyen des ions. — Aucune force extérieure appréciable n'agit sur les ions en l'absence d'un champ électrique. En effet, l'action de la pesanteur est comparable à celle d'un champ infiniment faible.

Si m_1 est la masse d'un ion positif, e' sa charge, X le champ électrique exerçant la même force que la pesanteur,

$$X e' = m_1 g, \qquad X = \frac{m_1}{e'} g.$$

Nous aurons pour X une valeur trop grande si $\frac{m_1}{e'}$ est

pris 1000 fois plus grand que le rapport $\frac{m}{e}$ pour l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse (n° 18).

D'où

$$X < \frac{1}{3} \times 10^{-11} \times 981 = \frac{1}{3} \times 10^{-8} = 10^{-6} \text{ volts par centimètre.}$$

De plus, à la distance moyenne des molécules, égale environ à $\frac{1}{3} \times 10^{-6}$ sous la pression normale, l'attraction électrostatique étudiée plus haut produit un effet négligeable, puisque, à cette distance,

$$\frac{W}{w} = \frac{4}{5} \times \frac{10^{-29}}{r^4} = 6 \times 10^{-4} \text{ environ.}$$

De sorte que les ions se meuvent sensiblement en ligne droite entre deux chocs contre les molécules et parcourent ainsi librement un chemin variable d'un intervalle à l'autre; mais on peut définir un chemin moyen λ, *moyenne arithmétique d'un grand nombre de libres parcours.*

Nous aurons besoin dans la suite de connaître la répartition des libres parcours autour de cette valeur moyenne : soit I un grand nombre d'ions qui, au même instant, viennent de subir un choc et commencent leur libre parcours. Cherchons le nombre y d'entre eux qui n'auront pas encore subi de choc après avoir parcouru librement l'espace x.

Le nombre des chocs qui se produiront entre les chemins x et $x + dx$ est évidemment proportionnel à y et à dx

$$dy = ky\,dx;$$

d'où, par intégration,

$$y = \mathrm{I}\,e^{-kx},$$

et le nombre des ions qui subissent un choc entre x et $x + dx$ est

$$d\mathrm{I} = -dy = k\mathrm{I}e^{-kx}dx.$$

D'après la définition du chemin moyen, on aura

$$\lambda = \frac{1}{I}\int_0^I x\,dI = k\int_0 x\,e^{-kx}\,dx = \frac{1}{k};$$

d'où

$$y = I\,e^{-\frac{x}{\lambda}}.$$

Donc λ étant le chemin moyen, le nombre des ions qui, après un choc, parcourent librement un chemin supérieur à x s'obtient en multipliant le nombre de ceux qui ont subi le choc par $e^{-\frac{x}{\lambda}}$.

16. Diffusion des ions. — Soit N le nombre des ions, négatifs par exemple, contenus dans le gaz par unité de volume. Si la répartition n'est pas uniforme, N sera variable d'un point à un autre, et l'agitation intérieure du gaz aura pour effet de produire une diffusion qui régularisera la répartition au bout d'un certain temps.

Considérons en O (*fig.* 7) un élément $d\sigma$ du plan perpendiculaire à l'axe des z, supposé vertical : si les ions sont plus nombreux au-dessus qu'au-dessous du plan

$$\left(\frac{\partial N}{\partial z} > 0\right),$$

ceux qui traverseront le plan en descendant seront plus nombreux que ceux qui le traverseront en montant.

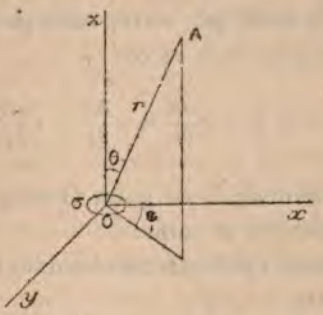
Cherchons combien d'ions auront été cédés, par unité de temps, à travers l'unité de surface de $d\sigma$ par la partie supérieure à la partie inférieure du gaz.

Nous supposerons ici, pour simplifier, que tous les ions possèdent une même vitesse égale à la moyenne quadratique des vitesses u. Les résultats que nous allons obtenir sont conformes, d'ailleurs, à ceux qu'une analyse plus complète fournit. De plus, comme le nombre des ions est *extrêmement* petit par rapport à celui des molécules du gaz, nous n'aurons pas à tenir compte d'un mouvement

d'ensemble du gaz de bas en haut, pour compenser la chute de pression due au passage final d'un certain nombre d'ions de haut en bas.

Soit en A un élément de volume $d\nu$ contenant $N\,d\nu$ ions ; chacun de ceux-ci parcourt dans le temps dt un chemin $u\,dt$ et le nombre de ses chocs contre les molécules est $\frac{u\,dt}{\lambda}$ si λ est le chemin moyen des ions considérés. Le

Fig. 7 *bis*.



nombre des ions qui, dans le temps dt, sont émis par $d\nu$ après y avoir subi un choc est

$$N\frac{u}{\lambda}\,d\nu\,dt.$$

Or, $d\sigma$ est vu de A sous l'angle solide $\frac{d\sigma\cos\theta}{r^2}$, de sorte que le nombre des ions précédents émis vers $d\sigma$ est

$$\frac{Nu}{\lambda}\,d\nu\,dt \times \frac{d\sigma\cos\theta}{4\pi r^2}.$$

Et le nombre de ceux qui traversent $d\sigma$ après avoir parcouru librement la distance r est, d'après (15),

$$d\nu = \frac{Nu}{\lambda}\,\frac{\cos\theta}{4\pi r^2}\,e^{-\frac{r}{\lambda}}\,dt\,d\nu\,d\sigma.$$

Si en coordonnées sphériques $d\nu = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$,

$$d\nu = \frac{N u}{4\pi\lambda} \, d\sigma \, dt \times e^{-\frac{r}{\lambda}} \sin\theta \cos\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi.$$

Le nombre des ions qui traversent $d\sigma$ de haut en bas se calculera en intégrant dans tout l'espace situé au-dessus du plan yOz.

Les valeurs de r qui fournissent les termes importants dans cette intégrale sont de l'ordre de λ, à cause du facteur exponentiel, et sont, par suite, assez petites pour qu'on puisse prendre pour N la valeur

$$N = N_0 + x\frac{\partial N}{\partial x} + y\frac{\partial N}{\partial y} + z\frac{\partial N}{\partial z},$$

N_0 étant la valeur de N au point O et les dérivées partielles étant prises en ce point.

Les seuls termes différents de zéro dans l'intégrale sont, tous calculs faits,

$$\left(\frac{N_0 u}{4} + \frac{\lambda u}{6}\frac{\partial N}{\partial z}\right) dt \, d\sigma.$$

De même, les ions qui traversent $d\sigma$ de bas en haut pendant le temps dt sont en nombre

$$\left(\frac{N_0 u}{4} - \frac{\lambda u}{6}\frac{\partial N}{\partial z}\right) dt \, d\sigma.$$

On a, pour la différence par unité de surface et par unité de temps,

$$\frac{\lambda u}{3}\frac{\partial N}{\partial z}.$$

Ce nombre d'ions passant de la partie supérieure à la partie inférieure est le même que si tous les ions, abstraction faite du mouvement d'agitation thermique, étaient animés d'une vitesse d'ensemble dont la composante ν

suivant OZ serait telle que

$$N v = \frac{\lambda u}{3} \frac{\partial N}{\partial z},$$

$$v = \frac{\lambda u}{3} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}.$$

On retrouve ainsi l'équation ordinaire de la diffusion

$$v = D \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}, \tag{4}$$

avec, pour le *coefficient de diffusion* D, l'expression simple

$$D = \frac{\lambda u}{3}.$$

17. Mesure des coefficients de diffusion. — Si λ_1 et u_1 sont les valeurs de λ et u pour les ions positifs, λ_2 et u_2 les mêmes quantités pour les ions négatifs, les deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 de ces ions seront, d'après la théorie précédente, exprimés par

$$D_1 = \frac{\lambda_1 u_1}{3}, \qquad D_2 = \frac{\lambda_2 u_2}{3}.$$

M. Townsend (1) par une méthode extrêmement ingénieuse a pu mesurer directement les coefficients D_1 et D_2, en s'appuyant sur le principe suivant :

Si une surface conductrice est en contact avec le gaz ionisé, ceux des ions qui se trouvent dans son voisinage immédiat sont attirés par elle comme ils le seraient par leur image électrique dans la surface, et viennent lui céder leur charge : de sorte que le nombre des ions par unité de volume du gaz au contact immédiat de la surface est nul pour les ions des deux signes. Il en résultera une diffusion des ions de la masse du gaz vers le conducteur, et les nombres d'ions qui disparaîtront en un temps donné

(1) J.-S. Townsend, *Phil. Trans.*, t. CXCIII, A, 1899, p. 129.

en lui cédant leurs charges dépendront directement des coefficients D_1 et D_2.

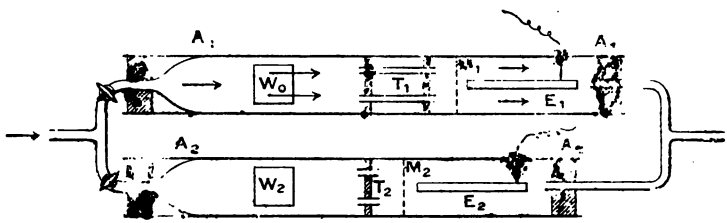
Si donc un courant de gaz ionisé passe dans un tube métallique de diamètre assez petit pour que la perte d'ions due à la diffusion vers la paroi du tube soit grande par rapport à la perte par recombinaison, la mesure du rapport R des charges d'un signe donné, disponibles dans le gaz à l'entrée et à la sortie du tube, permettra de calculer le coefficient de diffusion pour les ions de ce signe.

En partant des équations de diffusion analogues à l'équation (4), et de la condition que N soit nul en tout point de la paroi du tube, M. Townsend a obtenu pour le rapport R une expression de la forme

$$R = \alpha e^{-\beta \frac{Dl}{V}} + \alpha' e^{-\beta' \frac{Dl}{V}} + \ldots,$$

où l est la longueur du tube, V le volume de gaz qui le

Fig. 8.



traverse par unité de temps, et D le coefficient de diffusion cherché, seul inconnu.

α, β, α', β', ... sont des constantes numériques fournies par l'analyse; elles sont telles que les premiers termes sont seuls importants dans l'expression de R.

La disposition expérimentale est représentée figure 8.

Le gaz peut être envoyé alternativement dans deux larges tubes de laiton A_1 et A_2 qui portent deux fenêtres W_1 et W_2 fermées par des lames d'aluminium minces, à travers lesquelles on peut faire arriver les rayons de

Röntgen, en évitant, pour rendre l'ionisation plus uniforme, la production de rayons secondaires au moyen d'une double paroi d'aluminium dans le tube de laiton en face des fenêtres.

Le gaz ionisé passe alors dans un faisceau T_1 ou T_2 de tubes de laiton de petit diamètre où se produit la perte par diffusion. Les tubes T_2, beaucoup plus courts que T_1, servent à éliminer l'influence des bouts qui sont toujours le siège de remous dans le gaz.

Le gaz arrive ensuite dans le champ créé entre une tige métallique isolée E_1 ou E_2 et le tube A_1 ou A_2, ce champ étant limité par une toile métallique M_1 ou M_2. Si le champ est suffisamment intense, E recueille tous les ions d'un signe déterminé qui traversent M, et si l'appareil est réglé de manière que W_1 et W_2 produisent des ionisations identiques, la comparaison des quantités d'électricité recueillies par E_1 et E_2 permet de calculer le coefficient de diffusion des ions du signe considéré. Un renversement du champ fait recueillir à E les ions de l'autre signe.

Les résultats, corrigés de la perte par recombinaison, très peu importante, sont les suivants dans les conditions normales :

Gaz secs.

Gaz.	D_1.	D_2.	$\frac{D_2}{D_1}$.
Air	0,028	0,043	1,54
Oxygène	0,025	0,039	1,58
Hydrogène	0,123	0,190	1,54
Gaz carbonique.	0,023	0,026	1,13

Gaz saturés d'eau.

Gaz.	D_1.	D_2.	$\frac{D_2}{D_1}$.
Air	0,032	0,035	1,09
Oxygène	0,029	0,036	1,24
Hydrogène	0,128	0,142	1,11
CO^2	0,024	0,025	1,04

18. Grosseur des ions. — Diverses conséquences peuvent être immédiatement tirées de ces résultats : ils mettent d'abord en évidence la dissymétrie entre les ions des deux signes, confirmant ainsi les indications déjà fournies par les expériences de condensation (n° 9) et par les mesures de mobilités (n° 3).

Ils permettent aussi de se faire une idée plus précise de l'ordre de grosseur des agglomérations moléculaires qui, vraisemblablement, constituent les ions aux pressions ordinaires.

Si les ions avaient la grosseur de 1^{mol} de gaz et n'exerçaient aucune attraction sur les molécules neutres, leur coefficient de diffusion devrait être égal à celui du gaz dans lui-même, déduit des expériences de viscosité. Ce coefficient est égal pour l'air à 0,150, donc notablement plus grand que D_1 et D_2.

Les ions se diffusent donc dans le gaz moins facilement que les molécules neutres : on peut invoquer pour cela deux raisons.

Ou bien, en raison de l'attraction étudiée plus haut (n° 13), l'ion est constitué par une agglomération de molécules autour du centre électriquement chargé. Il en résulte une diminution du chemin moyen λ et de la vitesse u, et par suite du coefficient de diffusion proportionnel à leur produit.

Ou bien on peut admettre que les centres chargés résultant de la dissociation d'une molécule neutre au moment de l'ionisation se meuvent isolément, mais que leur chemin moyen est diminué grâce à l'attraction intense qu'ils exercent sur les molécules à très faible distance, l'attraction (n° 13) variant sensiblement en raison inverse de la cinquième puissance de la distance.

Cette dernière hypothèse ne paraît cependant pas suffisante pour expliquer l'ensemble des faits expérimentaux. Nous établirons dans le Chapitre II que le centre négatif

produit dans la dissociation de la molécule neutre est extrêmement petit par rapport au centre positif, et devrait avoir par suite une vitesse d'agitation u_2 très grande par rapport à u_1 et un chemin moyen également plus grand. Or les coefficients D_1 et D_2, quoique différents, ont un rapport qui reste voisin de l'unité.

De plus, l'influence de la vapeur d'eau est tout à fait remarquable et hors de proportion avec le nombre de molécules d'eau présentes. Elle s'explique très bien dans l'hypothèse des agglomérations moléculaires, puisque, en raison du pouvoir inducteur spécifique élevé de la vapeur d'eau, ses molécules doivent être attirées par le centre chargé beaucoup plus fortement que celles des autres gaz, et que par suite l'agglomération formée autour du centre doit être beaucoup plus riche en eau que le reste du gaz. Ces agglomérations, notablement plus grosses que les molécules, agiront comme centres de condensation lorsque la vapeur d'eau sera sursaturante.

Il est vraisemblable néanmoins que la formation d'un cortège autour du centre électrisé n'élimine pas complètement l'effet de l'attraction au moment du choc de l'ion contre les molécules : il doit seulement le diminuer beaucoup, puisque la distance au centre chargé devient beaucoup plus grande au moment du choc. Je vais essayer de déterminer l'ordre de grosseur des agglomérations, et en obtenir une limite supérieure, en négligeant l'effet de cette attraction et assimilant les collisions à des chocs élastiques. Dans cette hypothèse, si m_1 est la masse de l'ion positif, m celle d'une molécule, σ la somme des rayons de l'ion et de la molécule, on a (1)

$$(1) \qquad \lambda_1 = \frac{1}{\pi\sigma^2 M \sqrt{\frac{m + m_1}{m}}},$$

(1) BOLTZMANN, *Théorie cinétique des gaz*, trad. Gallotti. Gauthier-Villars, 1901.

M étant comme précédemment le nombre des molécules par unité de volume.

Si s est le diamètre d'une molécule, le chemin moyen de celle-ci est

$$\lambda = \frac{1}{\pi s^2 M \sqrt{2}}.$$

D'où

$$\frac{D_1}{D} = \frac{\lambda_1 u_1}{\lambda u} = \frac{s^2 u_1}{\sigma^2 u}\sqrt{\frac{2m}{m+m_1}}.$$

Soit x le nombre des molécules groupées pour former l'ion ; on aura

$$m_1 = xm,$$

$$\frac{u_1^2}{u^2} = \frac{m}{m_1} = \frac{1}{x}.$$

D'où

$$\frac{D_1}{D} = \frac{s^2}{\sigma^2}\sqrt{\frac{2}{x(x+1)}},$$

$\frac{D_1}{D}$ étant fourni par l'expérience et égal environ à $\frac{1}{5}$, nous aurons une limite supérieure de x en admettant $s = \sigma$, puisque s, dans l'hypothèse d'une agglomération, est évidemment inférieur à σ,

$$\sqrt{\frac{2}{x(x+1)}} = \frac{1}{5}.$$

Cette équation admet une seule racine positive, voisine de 7.

Donc, dans l'air, comme d'ailleurs dans les autres gaz, l'ion positif et l'ion négatif, plus petit que lui, sont constitués par des agglomérations renfermant certainement moins de 10^{mol} *unies par l'attraction du centre électrisé.*

L'image qui en résulte pour l'ion est celle d'une seule couche de molécules neutres, groupées autour du centre. Elle est bien conforme au résultat indiqué par un calcul de *l'attraction* (n° 13), qui ne fournit un travail supérieur à

l'énergie cinétique de la molécule que si la distance de celle-ci au centre électrisé n'atteint pas deux fois le diamètre d'une molécule.

On en déduit aussi

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{s^2}{\sigma^2}\sqrt{\frac{2m}{m+m_1}} < \frac{1}{2}.$$

Le chemin moyen d'un ion positif est donc égal au plus à la moitié du chemin moyen des molécules du gaz, c'est-à-dire, dans l'air à la pression atmosphérique, à $\frac{1}{2} \times 10^{-5}$.

Les considérations qui précèdent semblent bien concorder pour fournir, au moins provisoirement, une image plus précise de la structure des ions. Nous nous occuperons dans le Chapitre suivant de la nature des centres autour desquels se forment les agglomérations.

19. Charge négative prise par les conducteurs. — Enfin, l'inégalité des coefficients D_1 et D_2 permet d'expliquer pourquoi les conducteurs, primitivement neutres, s'électrisent négativement au contact de l'air ionisé par les rayons de Röntgen. Des quantités égales d'électricité positive et négative sont libérées dans le gaz par la radiation, mais les ions négatifs diffusant plus vite vers le conducteur viennent plus rapidement lui céder leur charge, et l'air environnant reste positivement chargé. Ce fait a été établi expérimentalement d'une manière très nette par J. Zeleny (1).

C'est aussi grâce à la diffusion des ions vers les conducteurs que l'air ionisé ou électrisé abandonne ses charges libres quand on le fait passer à travers un nombre suffisant de toiles métalliques. Le nombre des toiles nécessaires pour recueillir tous les ions est d'autant moindre naturellement que le coefficient de diffusion de ceux-ci est plus élevé. Pour plusieurs raisons (accroissement de l'énergie

(1) J. Zeleny, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1898, p. 134.

cinétique moyenne et diminution de l'agglomération), ce coefficient de diffusion doit augmenter très vite quand la température s'élève, et ceci suffit à expliquer une curieuse expérience de M. Villard (1) dans laquelle le passage des gaz de la flamme à travers deux toiles métalliques suffit pour leur enlever toute conductibilité.

20. Mobilités des ions. — En l'absence d'un champ électrique, le déplacement d'ensemble des ions est dû seulement à la diffusion.

Supposons maintenant un champ X établi dans le gaz : la force qu'il exerce sur l'ion chargé électriquement transformera la trajectoire rectiligne de son libre parcours en une parabole. Si celle-ci s'écarte peu d'une droite, la durée moyenne $\frac{\lambda}{u}$ du libre parcours ne sera pas sensiblement changée : cette condition sera réalisée si le champ est assez faible pour ne fournir pendant le libre parcours qu'un travail petit par rapport à l'énergie cinétique de l'ion $\frac{1}{2}mu^2$.

Ce travail est maximum quand l'ion se déplace parallèlement au champ et a pour valeur $Xe'\lambda$; son rapport à $\frac{1}{2}mu^2$ est

$$\rho = \frac{2Xe'\lambda}{mu^2} = 2X\lambda\frac{Me'}{Mmu^2} = \frac{2X\lambda}{3}\frac{Me'}{\varpi},$$

M étant le nombre des molécules du gaz par unité de volume et ϖ sa pression. Or, nous allons montrer dans un instant que la charge e' des ions est égale à celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse e. Donc, pour $\varpi = 10^6$, $Me = 1,29 \times 10^{10}$ (n° 4),

$$\rho = 0,86 \times 10^4 \times X\lambda.$$

$X\lambda$ est la chute de potentiel de l'ion entre deux chocs con-

(1) P. Villard, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 125.

sécutifs. Dans l'air à la pression ordinaire, nous avons trouvé pour λ une valeur inférieure à $\frac{1}{2}10^{-5}$ (n° 18), donc

$$\rho = 0{,}043\,X.$$

X pourra donc devenir égal à 20 unités C.G.S. ou 6000 volts par centimètre sans que ρ cesse d'être inférieur à 1. Or les champs ordinairement employés pour recueillir les ions ne dépassant guère 200 volts par centimètre, on peut considérer que la durée du libre parcours n'est pas modifiée par l'action du champ.

Cherchons quel sera, par unité de temps, le déplacement d'un ion sous l'action du champ X. Le nombre des chocs pendant ce temps est $\frac{u}{\lambda}$ et le nombre de ceux qui se produisent après un libre parcours de longueur comprise entre x et $x + dx$ est

$$\frac{u}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx.$$

Le libre parcours x dure un temps $\frac{x}{u}$, et pendant ce temps l'action du champ a pour résultat de faire tomber l'ion dans sa direction de la quantité

$$\frac{1}{2}\gamma t^2 = \frac{1}{2}\gamma \frac{x^2}{u^2},$$

γ étant l'accélération produite par la force Xe' qu'exerce le champ

$$\gamma = \frac{Xe'}{m}.$$

Donc la chute totale de l'ion dans la direction du champ est par unité de temps

$$v = \frac{Xe'}{2m\lambda u}\int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \frac{Xe'\lambda}{mu}.$$

Cette quantité v est la vitesse d'ensemble avec laquelle les ions se déplacent dans le champ X. Elle est proportionnelle à X,

$$v = kX,$$

et donne pour la *mobilité* k l'expression

$$k = \frac{\lambda e'}{mu}.$$

Dans leur déplacement sous l'action d'un champ, tout se passe donc comme si les ions prenaient une vitesse constante v : ce mouvement est analogue à celui que prendraient les ions dans un milieu visqueux créant une résistance proportionnelle à la vitesse. Nous avons exprimé d'une manière analogue l'effet produit par la diffusion.

21. Vent électrique. — Cette viscosité, due aux chocs des ions contre les molécules, aura pour effet de transmettre à la masse du gaz la force NXe' exercée par le champ sur les N ions d'un signe déterminé, contenus dans l'unité de volume. Si la présence dans le gaz d'un égal nombre d'ions de signe contraire ne produit pas une force équilibrant celle-ci, c'est-à-dire si le gaz est chargé, il se déplacera en masse sous l'action du champ.

J. Zeleny (1) a mis en évidence de semblables phénomènes de convection entièrement comparables au phénomène connu sous le nom de *vent électrique*. Si le déplacement en masse du gaz est empêché par les parois, il s'établira des différences de pression équilibrant les forces exercées par le champ. Nous verrons comment la mesure de ces différences de pression a fourni à M. Chattock (2) le moyen de déterminer les mobilités des ions produits par l'aigrette (Chap. IV).

(1) J. Zeleny, *Physical Review*, t. VIII, 1899, p. 161.
(2) Chattock, *Phil. Mag.*, t. XLVIII, 1899, p. 401.

22. Charge des ions. — Des expressions obtenues pour le coefficient de diffusion et la mobilité des ions d'un signe donné

$$D = \frac{\lambda u}{3}, \qquad k = \frac{\lambda e'}{m u},$$

il résulte que le rapport $\frac{k}{D}$ est le même pour tous les ions et pour tous les gaz à la même température. On a, en effet,

$$\frac{k}{D} = \frac{3e'}{m u^2} = \frac{Me'}{\varpi}, \tag{5}$$

M étant le nombre des molécules d'un gaz sous la pression ϖ. A une même température, le rapport $\frac{M}{\varpi}$ est le même pour tous les gaz, et nous avons vu (n° 12) que e' est le même pour tous les ions.

Il y a donc proportionnalité, à une même température, entre les coefficients de diffusion et les mobilités.

C'est ce que l'expérience confirme si l'on compare les coefficients de diffusion mesurés par M. Townsend aux mobilités mesurées directement (*voir* Chap. V).

Une conséquence encore plus importante peut être déduite de la formule (5). Si e est la charge portée par l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, nous savons que, si $\varpi = 10^6$, à la température zéro,

$$Me = 1,29 \times 10^{10},$$

ce nombre étant fourni directement par l'expérience (n° 4), et à la température de 15° pour laquelle les k et les D ont été mesurés,

$$Me = 1,23 \times 10^{10}.$$

Or, la relation (5) peut s'écrire

$$\frac{k}{D} = \frac{Me}{\varpi}\frac{e'}{e} = 1,23 \times 10^4 \frac{e'}{e},$$

d'où

$$\frac{e'}{e} = \frac{1}{1{,}23 \times 10^4} \frac{k}{D}.$$

On obtient ainsi, au moyen de nombres directement fournis par l'expérience, y compris k et D, le rapport de la charge d'un ion à celle d'un atome d'hydrogène dans l'électrolyse. On obtient, pour les ions positifs dans l'air,

$$\frac{e'}{e} = 1{,}04,$$

et, pour les ions négatifs,

$$\frac{e'}{e} = 1{,}05.$$

Étant donnée la précision des mesures de k et D, ces nombres peuvent être considérés comme égaux à l'unité. Ce résultat vérifie d'abord l'égalité des charges portées par les ions des deux signes, que nous avons déduite des expériences de condensation (n° 10). Il nous apprend de plus que *les ions des deux signes produits dans l'air par les rayons de Röntgen portent une charge égale en valeur absolue à celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse.*

Ce résultat, étendu par M. Townsend aux gaz autres que l'air et *à tous les modes d'ionisation des gaz* (1), a une importance théorique essentielle.

23. Conséquences. — Il rend plus improbable encore l'hypothèse de la dissociation électrolytique de la molécule dans l'ionisation : contrairement à ce qui se passe dans les électrolytes, on ne rencontre dans les gaz aucun ion divalent ou plurivalent. Nous verrons effectivement que la dissociation de la molécule en ions est différente

(1) J.-S. Townsend, *Phil. Trans.*, t. CXCV, A, p. 259, 1901.

dans le gaz de celle qui se produit dans les électrolytes.

De plus, si $e' = e$, la mesure de e', faite par J.-J. Thomson, grâce aux expériences de condensation (n° 12), donne la valeur de e :

$$e = 7 \times 10^{-10} \text{ unités électrostatiques.}$$

Me étant connu avec toute certitude (4),

$$Me = 1,29 \times 10^{10}$$

dans les conditions normales, M. Townsend a pu en déduire

$$M = \frac{1,29 \times 10^{10}}{7 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^{19} \text{ environ.}$$

On obtient ainsi la valeur la plus probable du nombre des molécules contenues dans un centimètre cube de gaz sous les conditions normales. Ce nombre est tout à fait d'accord avec ceux, probablement moins exacts, que la théorie cinétique avait déjà fournis.

24. Énoncé général. — Nous sommes en état d'énoncer maintenant, d'une manière plus précise, en quoi consiste l'ionisation d'un gaz sous l'action des rayons de Röntgen ou des autres causes que nous étudierons dans le Chapitre suivant :

L'ionisation consiste dans la production, à l'intérieur du gaz, de nombres égaux de centres chargés, les uns positivement, les autres négativement, possédant chacun une charge égale à celle que transporte un atome monovalent dans l'électrolyse. Ces centres s'entourent, par attraction électrostatique, d'un cortège de molécules électriquement neutres. Les agglomérations, ainsi constituées, que l'on nomme des ions, *se meuvent en tous sens comme les molécules du gaz. Leur déplacement d'ensemble, en l'absence d'un champ électrique, n'est dû qu'à la diffusion. Si l'on crée un champ* X, *le déplace-*

ment d'ensemble s'effectue avec une vitesse $k_1 X$ dans le sens des lignes de force pour les ions positifs et avec une vitesse $k_2 X$ en sens inverse pour les ions négatifs.

25. Influences comparées de la mobilité et de la diffusion. — Nous avons vu (n° 16) que la diffusion a pour résultat de faire passer pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface perpendiculaire à OZ, dans le sens des N décroissants, un nombre d'ions

$$D \frac{\partial N}{\partial z}.$$

Le champ X, parallèle à OZ, donnant aux ions la vitesse d'ensemble kX, en fait passer dans le même temps un nombre

$$kXN.$$

Le rapport de ces nombres est

$$\frac{D}{kX} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}.$$

Supposons que les ions soient présents seulement dans une portion du gaz et que leur densité passe de N à zéro dans une région épaisse de 1^{mm} seulement. La valeur moyenne de $\frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}$ sera dans cette région égale à $\frac{1}{0,1} = 10$. Le champ X produisant un déplacement égal à celui qui produit ici la diffusion est donné par

$$\frac{D}{kN} \times 10 = 1, \qquad X = \frac{10D}{k} = \frac{1}{1500}.$$

C'est un champ très faible. Pour des champs de l'ordre de 100 volts par centimètre ou $\frac{1}{3}$ d'unité électrostatique, tels que ceux que j'ai employés dans la mesure des mobilités (Chap. V), le déplacement dû à la mobilité est 500 fois celui dû à la diffusion. J'ai donc pu négliger ce dernier phénomène.

CHAPITRE II.

L'IONISATION PAR LES RAYONS CATHODIQUES.

26. L'émission cathodique. — Avant de démontrer l'identité entre l'ionisation due aux rayons de Röntgen et celle que produisent les rayons cathodiques, je vais montrer d'abord comment s'est étendue et généralisée la notion d'émission cathodique.

En 1895, Perrin (1) démontra que les rayons cathodiques, découverts et étudiés par Hittorf (1869) et par Crookes, transportent avec eux des charges négatives, rendant ainsi extrêmement probable leur constitution par des centres matériels négativement chargés, se déplaçant avec une vitesse énorme. L'hypothèse de la constitution matérielle des rayons cathodiques avait été émise antérieurement par Crookes.

J.-J. Thomson (2) réussit le premier à mesurer la vitesse des rayons cathodiques ainsi que le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge qu'ils portent à la masse matérielle des centres dont je viens de parler. Il mesurait, dans ce but, les déviations produites sur les rayons cathodiques par un champ électrique et un champ magnétique.

Ses résultats furent entièrement confirmés par M. Kaufmann (3), qui utilisa seulement la déviation dans un champ magnétique. Je vais indiquer rapidement cette dernière méthode.

Soit V la chute de potentiel connue sous laquelle se produit la décharge dans le tube de Crookes entre la cathode et le cylindre de Faraday qui reçoit les rayons. Ce cylindre est placé dans un champ magnétique uniforme H

(1) J. Perrin, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 1130.
(2) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLIV, 1897, p. 293.
(3) W. Kaufmann, *Wied. Ann.*, t. LXI, 1897, p. 544.

perpendiculaire au faisceau cathodique qu'il recourbe en un cercle dont le rayon r se déduit du déplacement du point où le faisceau cathodique frappe le fond du cylindre.

L'énergie cinétique acquise par les particules cathodiques est égale au travail Ve des forces électriques. Si v est la vitesse de ces particules, leur énergie cinétique est représentée par $\frac{1}{2}mv^2$. On a donc

$$\frac{1}{2}mv^2 = Ve.$$

Le centre cathodique de charge électrique e et de vitesse v est assimilable, d'après la théorie de Maxwell, à un élément de courant de moment $e \times v$ et est soumis, dans un champ magnétique H perpendiculaire à la direction de sa vitesse, à une force perpendiculaire aux deux directions précédentes et égale, d'après la formule de Laplace, à Hev. Cette force transforme la trajectoire rectiligne en une circonférence de rayon tel que la force centrifuge $\frac{mv^2}{r}$ soit égale à la force précédente.

$$Hev = \frac{mv^2}{r}.$$

De ces deux équations on tire

$$v = \frac{2V}{Hr},$$

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{H^2r^2}.$$

La valeur de $\frac{e}{m}$ s'est montrée constante et indépendante du gaz placé dans le tube de Crookes, aussi bien que de la nature de la cathode. La valeur la plus certaine paraît être celle qu'a obtenue M. S. Simon (1), au moyen de la méthode de M. Kaufmann :

$$\frac{e}{m} = 1,865 \times 10^7 \text{ unités C.G.S. électromagnétiques,}$$
$$= 5,6 \times 10^{17} \text{ » électrostatiques.}$$

(1) S. Simon, *Wied. Ann.*, t. LXIX, 1899, p. 589.

Cette valeur est près de *deux mille fois* plus grande que celle $2{,}9 \times 10^{14}$, qui correspond à l'électrolyse de l'hydrogène (n° 4). Donc, ou bien, si le centre cathodique a la masse d'un atome d'hydrogène, il doit transporter ici une charge 2000 fois plus grande que dans l'électrolyse, ou bien, si la charge est l'unité e' mesurée dans le Chapitre précédent, sa masse est le deux-millième de celle d'un atome d'hydrogène. Cette dernière hypothèse se trouve confirmée par les faits.

V a varié, dans les expériences de M. Simon, de 6000 à 12000 volts; les valeurs correspondantes de v déduites de la relation

$$v^2 = 2V\frac{e}{m}$$

sont comprises entre 5×10^9 et 7×10^9, c'est-à-dire 50000^{km} et 70000^{km} par seconde. Dans les tubes de Crookes, la vitesse d'émission des rayons cathodiques peut dépasser 100000^{km} par seconde, c'est-à-dire le tiers de la vitesse de la lumière.

Des mesures directes de vitesse par M. Wiechert (1) sont venues confirmer cette valeur formidable de v, et confirmer par là-même la valeur du rapport $\frac{e}{m}$.

27. Généralité de l'émission cathodique. — On connaît d'autres circonstances dans lesquelles se produit une émission de charges négatives.

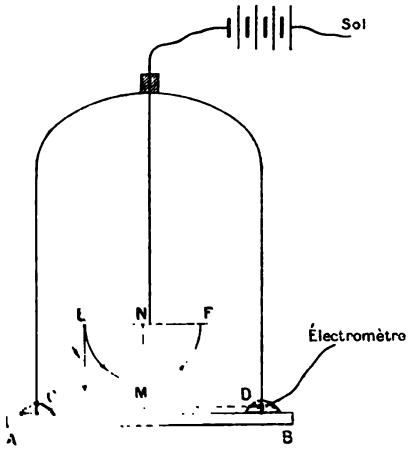
1° Dans le cas du *phénomène de Hertz* (n° 1), M. Lenard (2) a montré que la matière qui sert de support à ces charges est indépendante du métal qui l'émet et a pu, en employant une méthode analogue à celle de M. Kaufmann, trouver pour le rapport $\frac{e}{m}$ la même valeur caractéristique de l'émission cathodique.

Cette mesure avait été faite antérieurement par J.-J.

(1) Wiechert, *Wied. Ann.*, t. LXIX, 1899, p. 739.
(2) P. Lenard, *Wied. Ann.*, t. XLIV, 1898, p. 279.

Thomson (¹) au moyen d'une méthode extrêmement ingénieuse : une cloche, dans laquelle on a fait le vide de Crookes (*fig.* 9), est fermée à la partie inférieure par

Fig. 9.



une lame de quartz AB transparente aux rayons ultra-violets produits par un arc jaillissant entre deux tiges de zinc. Ces rayons traversent une toile métallique CD soigneusement isolée et reliée à un électromètre, puis viennent frapper une lame de zinc poli EF, chargée négativement au moyen d'une batterie d'accumulateurs qui crée un champ uniforme X entre AB et CD. Les charges négatives émises par EF viennent, en suivant les lignes de force du champ, décharger l'électricité positive portée par CD.

Mais la vitesse de décharge est considérablement diminuée si l'on vient à créer un champ magnétique H perpendiculaire au plan de la figure. Ce champ exerce, sur chaque particule négative de charge e, une force qui a pour effet d'incurver la trajectoire et de lui donner, dans

(¹) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5ᵉ série, t. XLVIII, 1899, p. 547.

le champ X, la forme d'une cycloïde EMF dont la hauteur MN a pour valeur

$$\frac{2X}{H^2}\frac{m}{e}.$$

La décharge de CD ne pourra continuer à se produire que si sa distance l à EF est inférieure à MN, c'est-à-dire si les particules négatives peuvent atteindre CD. On rend donc MN égal à l en donnant à X une valeur telle que la décharge de CD cesse de se produire, et l'on en déduit une valeur de $\frac{e}{m}$ voisine de celle obtenue pour les rayons cathodiques.

2° Elster et Geitel (1) ont montré qu'un filament de carbone incandescent émet des charges négatives dans l'hydrogène raréfié. La méthode précédente appliquée à ce cas a fourni au professeur J.-J. Thomson la même valeur de $\frac{e}{m}$.

3° Les sels d'uranium et de radium émettent des radiations complexes composées d'une partie non déviable par le champ magnétique, tout à fait analogue aux rayons de Röntgen, et de rayons déviables, chargés négativement, ainsi que l'ont montré M. et Mme Curie (2). Pour ces rayons déviables, M. Becquerel (3), et plus récemment M. Kaufmann (4) ont obtenu encore des valeurs de même ordre pour $\frac{e}{m}$. Nous aurons à revenir (n° 32) sur ces expériences de M. Kaufmann.

4° Enfin, la même valeur est encore fournie par l'effet Zeeman pour les charges négatives en rotation dans lesquelles la théorie de Lorentz voit la source d'émission des

(1) Elster et Geitel, *Wied. Ann.*, t. XXVI, 1885, p. 1; t. XXXVIII, 1899, p. 27.

(2) M. et Mme Curie, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 647.

(3) H. Becquerel, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 809.

(4) W. Kaufmann, *Nachrichten d. Gesel. d. Wissen. zu Göttingen*, 1901, Helft 2.

vibrations lumineuses. Nous verrons plus loin (n° 30) que l'on est conduit à considérer les atomes matériels comme renfermant un nombre très considérable de centres ou électrons chargés négativement, maintenus réunis par l'attraction d'une charge positive égale en valeur absolue à leur charge totale. Ces électrons gravitent sous l'action attractive et leur rotation doit s'accompagner, quand une perturbation est produite dans le système, d'une émission d'ondes de période égale à la durée de révolution d'un électron sur son orbite. Ce sont les ondes lumineuses.

Un champ magnétique puissant déforme les orbites, comme il déforme les trajectoires des rayons cathodiques, et produit un changement de période (on reconnaît là le phénomène de Zeeman) dont la mesure permet de calculer $\frac{e}{m}$. Le sens de l'effet Zeeman est précisément tel que l'exige la production des ondes par des charges négatives, et sa grandeur fournit le même $\frac{e}{m}$ que pour les rayons cathodiques.

28. Vitesses des diverses émissions cathodiques. — La forme sous laquelle se font les diverses émissions de charges négatives paraît donc bien la même dans tous les cas cités et leur nature paraît bien identique à celle des rayons cathodiques. La charge transportée par la même quantité de matière reste toujours constante et deux mille fois plus grande environ que pour l'hydrogène dans l'électrolyse; la vitesse seule varie dans des limites énormes.

Elle atteint sa valeur maxima pour les rayons déviables du radium : M. Curie a montré leur extraordinaire pouvoir de pénétration et M. Kaufmann a obtenu pour eux des vitesses dépassant les $\frac{9}{10}$ de celle de la lumière ($2{,}83 \times 10^{10}$). Puis viennent les rayons cathodiques, dont la vitesse peut atteindre le $\frac{1}{3}$ de la vitesse de la lumière (10^{10} ou 100000^{km} par seconde); ils peuvent, ainsi lancés, traverser une fenêtre d'aluminium très mince et sortir du

tube de Crookes en donnant, comme on sait, des rayons de Lenard.

Nous atteignons les vitesses minima dans le cas de l'émission négative de Hertz. M. Lenard (1) a montré qu'elle continue à se produire jusqu'à ce que le métal frappé ait pris un potentiel positif d'environ 2 volts. La vitesse de l'émission au sortir du métal doit donc être, puisque 2 volts suffisent pour l'arrêter,

$$v = \sqrt{2V\frac{e}{m}} = \sqrt{2 \times \frac{2}{300} \times 5{,}6 \times 10^{17}} = 0{,}87 \times 10^{8};$$

c'est une vitesse voisine de 1000^{km} par seconde.

Si le métal est chargé négativement, cette vitesse augmentera sous l'action du champ et dépendra seulement de la chute de potentiel subie si, comme dans les expériences de MM. J.-J. Thomson et Lenard, le vide est suffisant pour supprimer les chocs des particules négatives contre les molécules.

C'est aussi à une émission cathodique de très faible vitesse, analogue à celle du phénomène de Hertz, qu'est probablement due la radio-activité spéciale que les rayons cathodiques produisent sur certains sels, d'après la découverte récente de M. Mc Lennan (2).

29. L'ÉMISSION CATHODIQUE ET LES GAZ. — SON ABSORPTION FOURNIT DES IONS NÉGATIFS. — Quand l'émission cathodique pénètre dans un gaz de pression suffisante, elle y peut donner lieu à deux effets distincts, suivant la grandeur de sa vitesse; tous deux vont nous servir à mettre en évidence la connexion étroite qui relie les particules cathodiques aux ions négatifs étudiés dans le Chapitre précédent.

L'expérience établit, en effet, les deux points suivants que nous examinerons successivement :

(1) P. LENARD, *Wied. Ann.*, t. LXIV, 1898, p. 279.
(2) MC LENNAN, *Phil. Mag.*, (6), t. III, 1902, p. 195.

... *cathodiques de faible vitesse arri-*
... *transforment en ions négatifs iden-*
... *produisent les rayons de Röntgen.* —
... cathodique doit donc être le centre chargé
... duquel se forme, par attraction des molécules
..., l'agglomération qui constitue l'ion négatif ordi-
...re.

3° Dans l'action sur le gaz des rayons de Röntgen, des centres négatifs identiques aux particules cathodiques doivent être produits et s'entourer ensuite du cortège de molécules caractéristique de l'ion négatif. Si un champ très intense existe dans le gaz, ces centres négatifs prennent immédiatement une vitesse trop grande pour que l'attraction des molécules puisse les arrêter et pour que l'ion négatif se constitue. *Ces centres négatifs se comportent dans un champ intense comme de véritables rayons cathodiques de grande vitesse; comme eux, ils produisent l'ionisation du gaz au moment de leurs chocs contre les molécules.* Des expériences très nettes de M. Townsend ont mis ce fait en évidence.

L'identité entre la particule cathodique et le centre chargé des ions négatifs va se trouver ainsi établie de deux manières entièrement distinctes.

Examinons d'abord la transformation des rayons cathodiques de faible vitesse en ions négatifs.

Des rayons cathodiques de très faible vitesse sont produits dans le cas du phénomène de Hertz lorsque la lumière ultra-violette ordinaire frappe une surface métallique non chargée (n° 28) ou portant une charge négative assez faible pour que le champ ne communique pas à l'émission négative une vitesse notablement plus grande que sa vitesse initiale (10^8).

Si un gaz est en contact avec la surface métallique, l'expérience montre qu'il renferme *seulement* des charges négatives portées par des ions dont l'identité avec ceux

étudiés au Chapitre précédent se trouve établie par tout un ensemble de faits :

1° M. Wilson (1) a montré que la condensation de la vapeur d'eau sursaturée se produit ici encore pour la détente minima 1,25.

2° M. Townsend (2) a employé pour la mesure du coefficient de diffusion de ces charges négatives la méthode décrite au n° 17 et a obtenu sensiblement le même nombre que pour les ions négatifs produits par les rayons de Röntgen.

3° La même mobilité dans un champ électrique a été obtenue par M. Rutherford (3) (*voir* Chap. IV).

4° Enfin M. J.-J. Thomson (4), par une expérience identique à celle du n° 12, a trouvé sur les centres négatifs actuels la même charge $e' = 7 \times 10^{-10}$.

Nous devons en conclure que la *particule cathodique* est identique au centre chargé des ions négatifs, *et qu'elle porte une charge égale à celle que transporte l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse* (n° 22).

Quand, dans le gaz, cette particule se meut avec une vitesse suffisamment faible, l'attraction qu'elle subit de la part des molécules suffit à l'arrêter, et autour d'elle se constitue l'ion négatif ordinaire.

30. Corpuscules. — La connaissance de la charge d'une particule cathodique et celle du rapport $\frac{e}{m}$ (n° 26) permettent de conclure *que sa masse est environ la deux-millième partie de celle d'un atome d'hydrogène.*

Ce résultat est d'importance capitale au point de vue de nos idées sur la constitution de la matière; il nous met en présence d'un élément primordial, indépendant de la ma-

(1) C.-T.-R. Wilson, *Phil. Trans.*, t. CXCIII, 1900, p. 289.
(2) Townsend, *Phil. Trans.*, A, t. CVC, 1901.
(3) Rutherford, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. IX, 1898, p. 410.
(4) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLVIII, 1899, p. 547.

tière dont il est issu, possédant une charge négative invariable, l'unité naturelle dont j'ai parlé plus haut, et de masse mécanique deux mille fois plus faible que la plus petite de celles qu'on croyait insécables par les forces physiques.

Nous conserverons pour ces particules cathodiques le nom de *corpuscules* proposé par le professeur J.-J. Thomson. Celui d'*électron* également usité est souvent employé dans un sens un peu différent.

Les atomes matériels doivent être considérés comme renfermant un nombre considérable de corpuscules maintenus en configuration dynamique stable par l'attraction d'une charge positive égale en valeur absolue à leur charge négative totale si l'atome est électriquement neutre, les corpuscules gravitant avec une rapidité extrême dans le système ainsi constitué.

Nous avons vu (n° 27) que la grandeur de l'effet Zeeman conduit à attribuer l'émission des ondes lumineuses à des corpuscules : la complexité des spectres d'émission, d'autant plus grande que le poids atomique est plus élevé, est bien d'accord avec l'hypothèse précédente de l'existence dans l'atome d'un grand nombre de corpuscules, nombre vraisemblablement proportionnel à la masse atomique.

Pour montrer combien l'hypothèse qui précède est cohérente et s'adapte exactement aux faits, je vais examiner d'un peu plus près le cas d'un corpuscule gravitant sous l'attraction d'une charge positive égale à la sienne : c'est le cas d'un corpuscule situé aux confins du monde planétaire qui constitue l'atome.

Supposons l'orbite circulaire de rayon r égal au rayon de l'atome et désignons par v la vitesse du corpuscule. L'égalité de la force centrifuge et de la force d'attraction fournit l'équation

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2},$$

d'où

$$v^2 = \frac{e}{m} \times \frac{e}{r} = 5{,}6 \times 10^{17} \times \frac{7 \times 10^{-10}}{r} = \frac{4 \times 10^8}{r},$$

La période d'une révolution est

$$T = \frac{2\pi r}{v}.$$

Le corpuscule chargé gravitant et passant alternativement d'une extrémité à l'autre de son orbite constitue un système analogue à un excitateur hertzien : il doit émettre des ondes électromagnétiques qu'il est naturel d'identifier avec les ondes lumineuses. Leur longueur d'onde sera

$$\lambda = VT = \frac{2\pi r V}{v},$$

si V est la vitesse de la lumière.

Cherchons v et λ dans le cas du sodium. Il nous faut pour cela une valeur approximative du rayon r de l'atome.

Or nous avons obtenu la valeur 2×10^{19} pour le nombre de molécules contenu dans 1^{cm^3} d'hydrogène sous les conditions normales (n° 23); le nombre des atomes est 4×10^{19}, et la masse de l'un d'eux est

$$\frac{1}{4} \times 10^{-23},$$

le centimètre cube d'hydrogène ayant une masse d'environ 10^{-4}.

L'atome de sodium aura pour masse

$$\frac{23}{4} \times 10^{-23},$$

et si nous admettons que dans le sodium solide, de densité voisine de l'unité, les atomes se trouvent en contact mutuel, le volume du cube circonscrit à l'atome est précisément

$$\frac{23}{4} \times 10^{-23},$$

et le rayon r de l'atome est tel que

$$8r^3 = \frac{33}{4} \times 10^{-33}, \qquad r^3 = 8 \times 10^{-24};$$

d'où

$$r = 2 \times 10^{-8}.$$

Puis

$$v^2 = \frac{4 \times 10^8}{r} = \frac{4 \times 10^8}{2 \times 10^{-8}} = 2 \times 10^{16},$$

$$v = 1,4 \times 10^8.$$

Or ce nombre coïncide avec la vitesse d'émission (10^8) des corpuscules dans le phénomène de Hertz d'après les résultats trouvés par M. Lenard dans l'action de la lumière ultra-violette sur le sodium métallique (n° 28), et il est tout à fait cohérent de trouver pour cette émission une vitesse de même ordre que celle des corpuscules gravitant dans l'atome.

De cette valeur de v on déduit, pour λ,

$$\lambda = \frac{6\pi \times 2 \times 10^{-8} \times 3 \times 10^{10}}{1,4 \times 10^8} = 3 \times 10^{-5},$$

alors que la longueur d'onde de la raie D est voisine de 5×10^{-5}. Il y a là une seconde concordance extrêmement remarquable.

Le système dynamique stable qui constitue l'atome doit, pour durer, ne donner lieu à aucune perte d'énergie par émission d'ondes, sauf dans le cas d'une perturbation due à une cause extérieure (agitation thermique). Le cas simple envisagé ici d'un seul corpuscule gravitant autour d'un centre positif ne satisfait pas à cette condition.

31. Sillage du corpuscule. — Les équations du champ électromagnétique de Maxwell impliquent comme conséquence nécessaire qu'un corps électrisé portant une charge e et se déplaçant avec une vitesse v crée un champ magnétique identique à distance à celui que produit, d'après la loi de Laplace, un élément de courant parallèle à v et de moment ev. Il en résulte aussi qu'un champ magné-

tique exerce sur le corps chargé en mouvement la même force que sur l'élément de courant équivalent. Cette dernière conséquence s'est trouvée vérifiée par l'incurvation des rayons cathodiques dans un champ magnétique.

D'autre part, la production d'un champ magnétique par les corpuscules cathodiques en mouvement vient d'être directement vérifiée par M. Josef von Geitler (1).

Enfin, l'émission d'ondes hertziennes (les ondes lumineuses) par un corpuscule en rotation autour d'un centre implique aussi la production d'un champ magnétique dans le déplacement du centre électrisé.

Lorsque la vitesse du corpuscule est constante en grandeur et en direction, le champ électromagnétique dû à son mouvement lui reste invariablement lié, constituant un sillage qui le suit dans sa marche à travers l'éther : de l'énergie n'est émise sous forme d'ondes se propageant à partir du corpuscule avec la vitesse de la lumière qu'au moment où celui-ci subit des changements de vitesse, en grandeur ou en direction, l'énergie émise par unité de temps étant proportionnelle au carré de l'accélération.

L'étude théorique du sillage d'une sphère électrisée fut abordée pour la première fois par J.-J. Thomson (2) en 1881, puis complétée par Heaviside et Searle (3). Les résultats principaux sont les suivants :

La distribution de la charge électrique à la surface de la sphère supposée conductrice n'est pas modifiée par le déplacement.

Les lignes de force du champ magnétique sont, comme pour l'élément de courant équivalent, des cercles ayant leurs centres sur la trajectoire rectiligne du centre et leur plan perpendiculaire à cette trajectoire ; le plan équato-

(1) J. v. Geitler, *Ann. der Phys.*, t. V, 1901, p. 924; t. VII, 1902, p. 935.

(2) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, (5), t. XI, 1881, p. 229.

(3) Searle, *Phil. Mag.*, t. XLIV, 1897, p. 329.

rial est un plan de symétrie pour ce champ magnétique.

A mesure que la vitesse de translation croît et s'approche de la vitesse de la lumière, le sillage tend de plus en plus à se localiser dans le voisinage du plan équatorial, la zone de perturbation électromagnétique qui le constitue se rapprochant du plan équatorial pour former une couche mince d'épaisseur comparable au diamètre de la sphère.

32. L'INERTIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE. — La création du sillage nécessite la dépense d'une quantité d'énergie, différence entre l'énergie totale du champ électromagnétique accompagnant la sphère chargée en mouvement, et l'énergie purement électrostatique du même corps en repos par rapport à l'éther. Ce supplément d'énergie se calcule complètement dans le cas d'une sphère chargée, et l'on obtient

$$W = \frac{e^2}{2a}\left[\frac{1}{\rho}\log\frac{1+\rho}{1-\rho} - 2\right],$$

ρ étant le rapport $\frac{v}{V}$ de la vitesse du corps à celle de la lumière et a le rayon de la sphère.

W devient infini pour ρ égal à 1, c'est-à-dire qu'une énergie infinie est nécessaire pour communiquer à un corps chargé une vitesse égale à celle de la lumière. Si l'on développe W suivant les puissances croissantes de ρ, on obtient

$$W = \frac{e^2}{a}\left[\frac{\rho^2}{3} + \frac{\rho^4}{5} + \frac{\rho^6}{7} + \dots\right].$$

Le seul terme important, quand ρ est très petit, est

$$\frac{e^2}{3a}\rho^2 = \frac{e^2}{3aV^2}v^2.$$

C'est une expression de même forme que l'énergie cinétique ordinaire de la Mécanique, avec un coefficient d'inertie

$$m = \frac{2e^2}{3aV^2}.$$

Le corpuscule cathodique chargé doit posséder une sem-

blable inertie électromagnétique. Une question importante se pose immédiatement : *L'énergie cinétique nécessaire pour mettre le corpuscule en mouvement est-elle employée tout entière à créer le sillage électromagnétique? Son inertie, sa masse est-elle entièrement d'origine électromagnétique?*

L'expérience paraît bien répondre affirmativement.

M. Kaufmann (1) a, en effet, appliqué aux rayons déviables du radium la méthode de J.-J. Thomson pour la mesure du rapport $\frac{e}{m}$ et de v, en faisant passer les rayons simultanément dans un champ électrique et un champ magnétique d'intensités connues et de même direction perpendiculaire à celle des rayons. Les deux champs dévient les particules cathodiques constituant les rayons dans deux plans perpendiculaires et la mesure de ces déviations permet le calcul de $\frac{e}{m}$ et de v. Les résultats obtenus sont les suivants : la première ligne indique les nombres obtenus par M. S. Simon pour les rayons cathodiques :

v	$\frac{e}{m}$
$0{,}7 \times 10^{10}$	$5{,}6 \times 10^{17}$
2,36	3,93
2,48	3,51
2,59	2,92
2,72	2,31
$2{,}83 \times 10^{10}$	$1{,}89 \times 10^{17}$

A mesure que la vitesse augmente (elle atteint ici les $\frac{95}{100}$ de celle de la lumière), le rapport $\frac{e}{m}$ diminue, *d'accord avec l'accroissement de masse que donne la théorie électromagnétique, quand on ne peut plus limiter au premier terme le développement en série de* W *en fonction de* ρ^2.

(1) W. KAUFMANN, *Nachrichten d. K. Gesell. d. Wiss. zu Gottingen*, Heft 2, 1901.

M. M. Abraham (¹) a comparé la variation expérimentale du rapport $\frac{e}{m}$ à celle que fournit *l'hypothèse où toute l'inertie du corpuscule serait d'origine électromagnétique.*

Ici les lois ordinaires de la Mécanique rationnelle, exactes seulement en première approximation, ne sont plus applicables. La masse définie par l'équation fondamentale de la Dynamique :

$$f = m\gamma$$

cesse d'être une constante et devient une fonction de la vitesse, différente suivant que l'accélération est tangentielle ou normale. Un corpuscule aura donc une masse longitudinale et une masse transversale par rapport à la direction de son mouvement : la dernière intervient seule dans les expériences de M. Kaufmann, puisque les deux forces électrostatique et électromagnétique sont perpendiculaires à la direction de mouvement du corpuscule. L'expression théorique trouvée par M. Abraham pour cette masse transversale est

$$m = \frac{e^2}{2a\rho^2}\left[\frac{1+\rho^2}{2\rho}\log\frac{1+\rho}{1-\rho} - 1\right] = \frac{e^2}{aV^2}\left(\frac{2}{3} + \frac{4}{3.5}\rho^2 + \frac{6}{5.7}\rho^4 + \ldots\right)$$

dans le cas d'un corps chargé sphérique.

Cette masse électromagnétique, constante aussi longtemps que ρ reste petit, augmente avec ρ et devient infinie pour $\rho = 1$.

Or, la variation fournie par cette formule concorde, à l'ordre de précision des expériences, avec celle obtenue par M. Kaufmann. D'où ce résultat d'importance capitale que toute l'inertie d'un corpuscule doit être d'origine électromagnétique.

L'énergie cinétique est localisée dans le sillage qui suit le corpuscule en mouvement; la majeure partie de

(¹) M. ABRAHAM, *Nachrichten d. K. Gesell. d. Wiss. zu Gottingen, Heft 1, 1902.*

cette énergie se trouve dans les portions du sillage les plus voisines du centre chargé, celles où l'intensité du champ magnétique est la plus grande, à une distance de même ordre que le rayon de la sphère à laquelle le corpuscule peut être assimilé.

De quel ordre peut être le rayon de celle-ci? Pour les faibles vitesses, on a simplement

$$m = \frac{2e^2}{3aV^2}, \qquad a = \frac{2}{3}\frac{e^2}{mV^2}.$$

Or, dans ces conditions, on a sensiblement

$$\frac{e}{m} = 5{,}6 \times 10^{17}, \qquad e = 7 \times 10^{-10}, \qquad a = 3 \times 10^{-13}.$$

C'est un rayon extrêmement petit par rapport à celui (2×10^{-8}) que nous avons trouvé pour l'atome ordinaire.

De sorte que dans l'atome, supposé constitué par une agglomération de corpuscules, ceux-ci seront placés à des distances énormes par rapport à leurs dimensions.

Il en résultera que, si l'atome est animé d'un mouvement de translation, les sillages des divers corpuscules qui le constituent n'interféreront pas d'une manière notable, et la force vive d'origine électromagnétique de l'atome sera proportionnelle au nombre des corpuscules.

Si l'on admet que pour l'atome, comme pour le corpuscule, la force vive électromagnétique représente l'énergie cinétique tout entière, la masse de l'atome sera proportionnelle au nombre des corpuscules qu'il renferme.

Nous n'avons jusqu'ici aucune idée précise sur la structure des charges positives qui maintiennent unis les nombreux corpuscules en mouvement dans l'atome. Mais, comme ces charges positives égalent en valeur absolue les charges des corpuscules, l'inertie supplémentaire qu'elles peuvent introduire reste proportionnelle au nombre de ceux-ci.

Il en sera de même de la force de gravitation, si l'on

admet, avec M. Lorentz, que celle-ci résulte d'une légère différence entre l'attraction des charges électriques de signes contraires et la répulsion des charges de même signe. *L'hypothèse où toute l'inertie de la matière serait d'origine électromagnétique fournit donc une explication immédiate de la proportionnalité entre la masse mécanique ordinaire, ou coefficient d'inertie, et la masse astronomique, ou coefficient d'attraction newtonienne. Ces deux coefficients sont ici proportionnels au nombre des corpuscules contenus dans l'atome.*

33. Production des rayons de Röntgen. — Nous avons vu qu'un corpuscule lancé entraîne avec lui son sillage et se meut avec une vitesse uniforme (principe de l'inertie) en l'absence d'un champ, aucune perte d'énergie cinétique n'ayant lieu par rayonnement tant que la vitesse n'est pas modifiée. Si le corpuscule décrit une orbite, sa vitesse changeant de direction constamment, des ondes périodiques se trouvent émises qui constitueront les ondes lumineuses.

Si, d'autre part, le corpuscule lancé avec une vitesse voisine de celle de la lumière se trouve arrêté brusquement par un choc, ou subit simplement un changement brusque de vitesse en passant, par exemple, au voisinage immédiat d'un autre corpuscule, ce changement s'accompagne de la production d'une onde isolée, sorte de pulsation, se propageant avec la vitesse de la lumière et ayant une épaisseur de même ordre que celle de la couche de perturbation électromagnétique qui constitue le sillage du corpuscule.

Le professeur J.-J. Thomson (1) y voit une constitution possible des rayons de Röntgen produits quand les rayons cathodiques frappent l'anticathode dans un tube de Crookes. L'extrême minceur des couches de perturbation ainsi créées rendrait compte de la propagation parfaite-

(1) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLV, 1898, p. 172.

ment rectiligne des rayons de Röntgen, malgré leur caractère non périodique.

34. Dissociation corpusculaire et dissociation électrolytique. — Sous l'action d'une perturbation électromagnétique violente (ionisation par les rayons de Röntgen) ou du choc d'un corpuscule en mouvement très rapide (ionisation par les rayons déviables des corps radio-actifs, ou par les rayons de Lenard), un atome engagé ou non dans une molécule peut perdre un corpuscule.

Dans le premier mode d'ionisation par les rayons de Röntgen, au moment du passage d'une pulsation, chaque corpuscule est soumis à une force instantanée parallèle à la composante électrique de la radiation, et ceux qui se trouvent à ce moment assez éloignés du centre de l'atome auquel ils appartiennent, et placés dans une direction convenable, peuvent s'en trouver définitivement séparés.

Nous étudierons plus loin le second mode d'ionisation par les rayons cathodiques : *la percussion produite par le choc d'un corpuscule cathodique lancé contre un atome, ou l'action de son sillage, identique aux rayons de Röntgen, peut détacher un corpuscule et donner deux centres chargés*, le centre positif étant constitué par le reste de l'atome ou de la molécule après qu'un corpuscule a été détaché.

La séparation d'un second corpuscule, quel que soit le mode d'ionisation, est beaucoup moins probable que celle du premier, à cause de l'attraction due à la présence d'une charge positive. Comme l'expérience le montre, le nombre de ces centres, portant une charge double, doit être négligeable par rapport à celui des centres ordinaires.

La constitution du centre positif par le reste de l'atome ou de la molécule, après séparation d'un corpuscule, se trouve justifiée par des mesures de M. Wien [1] sur les

(1) W. Wien, *Wied. Ann.*, t. LXV, 1898, p. 445. — *Ann. d. Phys.*, t. V, 1901, p. 421.

Kanalstrahlen ou rayons de Goldstein, positivement chargés, qui se meuvent vers la cathode dans les tubes de Crookes. Il a trouvé pour eux un $\frac{e}{m}$ de même ordre que dans l'électrolyse et variable avec la nature de l'anode, alors que les corpuscules cathodiques donnent, comme nous l'avons vu, un $\frac{e}{m}$ constant et beaucoup plus élevé.

Je donnerai, dans la suite, à la dissociation particulière de la molécule dont il s'agit ici le nom de *dissociation corpusculaire*, pour la distinguer de la *dissociation électrolytique de la molécule* en *atomes* ou *radicaux chargés*. Je reviendrai plus loin sur cette différence à propos de la décharge disruptive, mais je veux noter, dès maintenant, ses caractères essentiels.

La *dissociation corpusculaire* est, ailleurs que dans les conducteurs métalliques, un phénomène violent, instable, disparaissant très vite par recombinaison des charges libérées. Il nécessite une quantité d'énergie relativement très grande, égale, comme nous le verrons, à environ 10^{-10} ergs pour chaque corpuscule, et peut se produire sur tous les atomes, quels que soient leur nature et leur état de combinaison ou d'agglomération, physique ou chimique.

M. Curie (1) a montré, en effet, récemment, que les liquides isolants s'ionisent, comme les gaz, sous l'action des rayons de Röntgen ou des rayons cathodiques : les mobilités des ions produits y sont seulement beaucoup plus faibles et suffisent à rendre compte, dans tous les détails, des différences d'aspect du phénomène. Dans les solides isolants, la dissociation corpusculaire doit encore avoir lieu, comme en témoigne l'absorption des rayons de diverses natures qui peuvent la produire, absorption qui varie d'une manière continue des gaz aux liquides et de ceux-ci aux solides ; mais la production d'ions ne se manifeste par

(1) P. Curie, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 420, 17 février 1902.

aucun phénomène de décharge électrique dans les solides isolants, à cause de l'absence de mobilité.

L'état de combinaison chimique des atomes est également indifférent au point de vue de la dissociation corpusculaire : ce fait est mis en évidence d'abord par des expériences de J.-J. Thomson (1) sur l'ionisation comparée des différents gaz soumis à l'action d'une même radiation : un mélange d'hydrogène et de chlore, par exemple, fournit le même nombre d'ions que le gaz chlorhydrique qui peut résulter de leur combinaison.

M. Benoist (2) a montré, d'autre part, que l'absorption des rayons de Röntgen dépend seulement du nombre et de la nature des atomes rencontrés, quel que soit leur état de combinaison.

Enfin, j'ai eu occasion d'observer un phénomène connexe au cours d'un travail sur les rayons secondaires des rayons de Röntgen (*voir* Note n° 94).

La *dissociation électrolytique,* au contraire, se produit spontanément quand la molécule se trouve entourée d'un milieu tel que l'eau, dont le pouvoir inducteur spécifique très élevé diminue proportionnellement l'attraction qui s'exerce entre des charges électriques opposées.

Certaines molécules, en proportion variable avec la concentration, se trouvent dissociées en deux ions chargés : un atome métallique, chargé positivement parce qu'il a perdu un nombre de corpuscules égal à sa valence (sa masse n'est donc plus identique à celle de l'atome électriquement neutre existant, par exemple, dans la vapeur de zinc, de cadmium ou de mercure), et un radical acide, électro-négatif, qui contient en excès les corpuscules perdus par l'atome de métal, l'ion positif électrolytique d'un métal monovalent étant d'ailleurs identique à l'ion

(1) J.-J. Thomson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. X, 1899.
(2) L. Benoist, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901.

positif produit par la dissociation corpusculaire dans la vapeur monoatomique du même métal.

Ce mode de dissociation implique une dépense d'énergie notablement moindre que la dissociation corpusculaire dans les gaz. D'abord, les atomes métalliques sont ceux qui, le plus facilement, se séparent d'un ou de plusieurs corpuscules : ce fait est invoqué par la récente théorie cinétique (1) de la conductibilité électrique et thermique des métaux à l'intérieur desquels elle admet une dissociation corpusculaire spontanée des atomes; de plus, la vapeur de mercure se laisse ioniser très facilement par les rayons de Röntgen. En second lieu, l'union des corpuscules perdus par le métal avec le reste du sel diminue beaucoup l'énergie nécessaire pour la séparation, et cette énergie potentielle de deux charges situées à distance suffisante se trouve divisée encore par 80, pouvoir inducteur spécifique de l'eau qui sépare les ions.

En fait, si l'énergie nécessaire pour séparer deux ions dans les électrolytes était de même ordre que celle (10^{-10}) nécessaire pour séparer un corpuscule isolé dans un gaz, l'énergie totale nécessaire pour dissocier une valence-gramme serait, d'après la masse calculée plus haut, pour l'atome d'hydrogène (n° 30) :

$$4 \times 10^{23} \times 10^{-10} = 4 \times 10^{13} \text{ ergs},$$

ce qui correspond à un travail considérable par rapport à l'énergie mise en jeu dans le phénomène thermique qui accompagne la dilution d'une solution primitivement concentrée.

La différence est donc essentielle entre la dissociation corpusculaire produite dans les gaz par une cause exté-

(1) J.-J. Thomson, Rapports du Congrès de 1900. — Drude, *Ann. der Phys.*, t. I, 1900, p. 566; t. III, 1900, p. 369. — Riecke, *Ann. der Phys.*, t. II, 1900, p. 835.

rieure et la dissociation électrolytique produite spontanément dans les dissolutions salines ou dans les sels fondus.

Cette distinction entre les deux modes de dissociation électrolytique et corpusculaire n'est autre, au fond, que l'ancienne distinction entre les conductibilités électrolytique et métallique. Un gaz ionisé prend temporairement une conductibilité métallique en ce sens que la dissociation électrique de la molécule y consiste dans la séparation d'un corpuscule, centre de l'ion négatif. Cette dissociation corpusculaire se produit spontanément au sein des métaux conducteurs, comme la dissociation électrolytique se produit spontanément au sein des dissolutions ou des sels fondus.

35. L'IONISATION PAR LES RAYONS CATHODIQUES. — Le second mode signalé plus haut d'ionisation des gaz ou des liquides isolants traversés par des projectiles cathodiques de vitesse suffisante donne naissance à des ions *identiques à ceux des rayons de Röntgen.*

1° M. Wilson a retrouvé, pour l'air ionisé par les sels d'uranium, la même détente minima, 1,25, nécessaire pour produire la condensation de vapeur sursaturée.

2° M. Townsend a retrouvé les mêmes coefficients de diffusion pour les ions des deux signes produits par le radium.

3° M. Rutherford a retrouvé la même mobilité pour les ions produits par l'uranium.

4° Dans le cas des rayons de Lenard, M. Mac Lennan (1) a comparé les nombres d'ions produits par un même faisceau de rayons dans différents gaz à diverses pressions (*coefficients d'ionisation* de Perrin) et a trouvé les mêmes rapports que dans le cas des rayons de Röntgen.

Le passage de rayons cathodiques, de corpuscules lancés avec une grande vitesse, doit donc dissocier les molécules

(1) MAC LENNAN, *Phil. Trans.*, Vol. CXCV, A, 1901, p. 49.

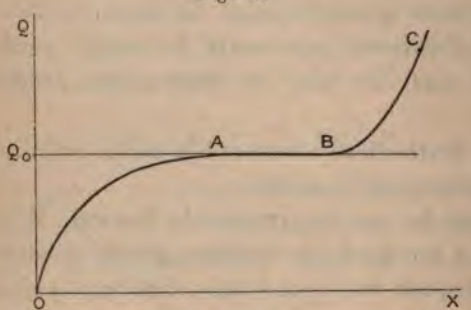
de la même manière que les dissocient les rayons de Röntgen, grâce à la percussion que produit le corpuscule au moment de son passage.

Si un champ électrique suffisamment intense n'est pas présent dans le gaz pour fournir après le choc une force vive nouvelle au projectile cathodique, celui-ci se trouve peu à peu ralenti, puis arrêté pour former un ion négatif, comme les corpuscules qu'il a détachés pendant son déplacement; l'émission cathodique est alors absorbée et fournit une partie des ions négatifs présents dans le gaz.

36. Ions négatifs et corpuscules. — Si, au contraire, un champ intense existe, les corpuscules provenant de la dissociation des molécules du gaz prennent immédiatement une vitesse trop grande pour pouvoir former des ions négatifs par agglomération avec les molécules et peuvent ioniser le gaz eux-mêmes à la manière des rayons cathodiques en dissociant de nouvelles molécules (n° 29).

M. Townsend (1) a vérifié expérimentalement cette conséquence de la théorie qui considère la dissociation

Fig. 10.



corpusculaire comme le fait primordial dans l'ionisation. L'importance de ce travail m'oblige à l'exposer avec quelque détail.

Nous avons vu (n° 2) que la quantité d'électricité

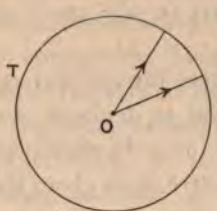
(1) J.-S. Townsend, *Phil. Mag.*, 6e série, Vol. I, 1901, p. 198.

recueillie dans un gaz soumis à l'action de rayons de Röntgen d'intensité constante tend, lorsque le champ X augmente, vers une limite que nous avons appelée *quantité libérée*. Cette limite mesure la charge portée par les ions d'un même signe que crée la radiation dans le gaz traversé. La quantité recueillie reste donc sensiblement constante et égale à la quantité libérée lorsque le champ X varie dans de larges limites : c'est la région AB de la courbe (*fig.* 10).

Mais quand X commence à devenir de l'ordre du champ qui produit la décharge disruptive, quoique encore inférieur, la quantité recueillie augmente extrêmement vite, comme l'indique la région BC de la courbe. Le phénomène est net, surtout aux pressions voisines de 1^{mm} de mercure.

Il est d'abord facile de montrer que cet accroissement se produit surtout quand les *charges négatives* libérées par la radiation se meuvent dans un champ suffisamment intense; il suffit, pour cela, d'établir une dissymétrie entre les deux électrodes qui servent à créer le champ. Si ces

Fig. 11.



électrodes sont un fil métallique O et un tube concentrique T (*fig.* 11), le champ, pour une différence de potentiel convenable, est très intense seulement au voisinage de O.

Si le gaz intérieur au tube est soumis à une radiation qui l'ionise à peu près uniformément, et si la différence de potentiel est assez faible entre O et T, la valeur absolue de la quantité recueillie par O *ne dépend pas du sens du champ* et représente sensiblement la quantité libérée dans le gaz par la radiation elle-même.

Si la différence de potentiel devient suffisante, un changement considérable se produit quand on renverse le sens du champ; O étant positif, toutes les charges négatives libérées dans le gaz doivent, pour être recueillies par O, traverser la région de champ intense qui l'avoisine immédiatement et produisent, par leurs chocs contre les molécules, un accroissement considérable de la quantité recueillie; au contraire, l'accroissement est très faible quand O est négatif; les seules charges négatives qui traversent maintenant la région de champ intense sont celles que la radiation y produit directement. Toutes les charges positives passent dans cette région pour être recueillies par O, mais ne peuvent créer aussi facilement que les corpuscules la dissociation corpusculaire, car la masse des ions positifs est beaucoup plus grande et leur vitesse, par suite, beaucoup plus faible.

En cherchant à préciser davantage les conditions de ce phénomène, M. Townsend est arrivé à des conséquences expérimentales fort intéressantes et complètement d'accord avec ce que nous savons déjà sur l'extrême petitesse des corpuscules.

Étant donnée la force intense qui agit sur eux, les corpuscules présents vont se déplacer sensiblement en sens inverse des lignes de force du champ pendant la durée de leur libre parcours entre deux chocs contre les molécules. Pour que celles-ci se trouvent dissociées après le choc, il faut que la vitesse du corpuscule soit considérable par rapport à la vitesse d'agitation des molécules à la température ordinaire. Nous avons vu, en effet, qu'une différence de potentiel de 2 volts communique au corpuscule une vitesse voisine de 10^8 insuffisante pour provoquer la dissociation corpusculaire (n° 29), et cependant 2000 fois plus grande que la vitesse moyenne des molécules d'oxygène.

Il en résulte que les molécules du gaz peuvent être *considérées* comme immobiles par rapport aux corpuscules

et que le libre parcours de ceux-ci est donné par

$$\lambda = \frac{1}{\pi M \sigma^2},$$

relation obtenue en faisant, dans la formule (1) du n° 18, m_1 très petit par rapport à m. σ est ici la somme des rayons d'une molécule et d'un corpuscule. On peut la justifier de la manière suivante : les molécules que peut choquer un corpuscule ont leurs centres situés dans un cylindre ayant pour axe la trajectoire du centre du corpuscule et pour rayon σ. Pour l'unité de longueur de cette trajectoire, le volume du cylindre est $\pi\sigma^2$ et le nombre de molécules contenues est $\pi M \sigma^2$, d'où, pour le chemin moyen, la valeur indiquée, ou, M étant proportionnel à la pression ϖ du gaz,

$$\lambda = \frac{1}{\beta\varpi},$$

β étant une constante et $\beta\varpi$ le nombre des chocs par centimètre de chemin du corpuscule.

Si le champ est extrêmement intense, tout choc sera suivi d'une dissociation de la molécule frappée et de la production d'un nouveau corpuscule. $\beta\varpi$ est donc le nombre maximum de corpuscules nouveaux que l'un d'eux peut produire pendant un déplacement de l'unité de longueur.

Si le champ est plus faible, un nombre $\alpha\varpi$ moindre que $\beta\varpi$ sera seulement produit, α étant fonction de l'énergie acquise par chaque corpuscule dans son libre parcours entre deux chocs successifs.

Si X est le champ, cette énergie est

$$eX\lambda = \frac{eX}{\beta\varpi}.$$

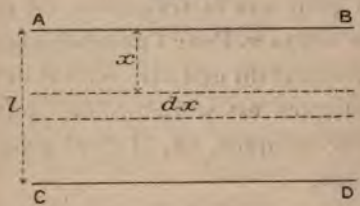
Nous aurons donc

$$\alpha = f\left(\frac{X}{\varpi}\right)$$

α devant tendre, lorsque X augmente, vers un maximum égal à β, qu'il atteint lorsque tous les chocs sont suivis d'une dissociation.

Or, α peut être mesuré expérimentalement : il suffit pour cela de créer le champ X entre deux lames métalliques parallèles AB et CD, cette dernière étant une lame d'aluminium mince traversée normalement par des rayons de Röntgen. Ceux-ci, joints aux rayons secondaires qu'ils produisent sur CD et AB, ionisent le gaz situé entre les lames : la pression de ce gaz étant faible

Fig. 12.



(voisine de 1^{mm} de mercure), l'absorption des rayons est peu intense, et l'ionisation peut être considérée comme uniforme.

De plus, la distance des lames est choisie assez faible pour que l'on puisse établir un champ beaucoup plus intense que celui nécessaire pour provoquer la décharge disruptive sous la même pression : on sait en effet que cette décharge est rendue beaucoup plus difficile quand la distance des électrodes est inférieure à l'espace obscur qui sépare la cathode de la gaine (n° 38).

Si n_0 est le nombre des ions que produit la radiation par unité de distance des lames et par unité de temps, et si l est la distance totale, les ions libérés par la radiation sont en nombre $n_0 l$. Un champ d'intensité trop faible pour provoquer l'ionisation par les chocs les recueillera seuls, et l'intensité du courant à travers le gaz sera

$$I_0 = n_0 le.$$

Supposons maintenant le champ X très intense et soit N le nombre de corpuscules qui traversent par unité de temps une tranche située à la distance x de la lame AB.

Dans une tranche d'épaisseur dx, le nombre de corpuscules qu'ils produiront par chocs sera $\alpha\varpi N dx$ et, en y joignant le nombre $n_0 dx$ produit directement par la radiation, il vient

$$dN = (n_0 + \alpha\varpi N)\, dx.$$

D'où, pour le nombre de corpuscules qui arrivent à CD pour $x = l$,

$$N = \frac{\alpha\varpi}{n_0}(\varepsilon^{\alpha\varpi l} - 1).$$

Si I est le courant qui en résulte au travers du gaz,

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\alpha\varpi l}(\varepsilon^{\alpha\varpi l} - 1). \qquad (1)$$

La mesure du rapport des courants peut donc fournir la valeur $\alpha\varpi$.

Si l'on porte en abscisses $\frac{X}{\varpi}$ et en ordonnées les valeurs de α, les points correspondants à diverses valeurs de l viennent bien se placer sur une même courbe (*fig.* 13), vérifiant ainsi la relation prévue :

$$\alpha = f\left(\frac{X}{\varpi}\right).$$

Si, X restant constant ainsi que I_0, on fait varier ϖ, le courant I doit passer par un maximum, car, si ϖ est grand, le chemin moyen est petit et l'énergie acquise entre deux chocs trop faible pour que de nouveaux ions puissent être créés ; et, si ϖ est très petit, les chocs sont peu nombreux dans la distance l.

Or, d'après la relation (1), I varie dans le même sens que $\alpha\varpi$ et doit être maximum en même temps que ce produit. Or,

$$\alpha\varpi = \varpi f\left(\frac{X}{\varpi}\right)$$

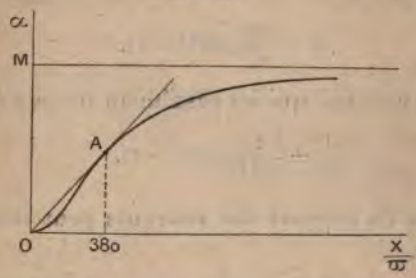
et la condition de maximum est

$$\frac{d(\alpha\varpi)}{d\varpi} = f\left(\frac{X}{\varpi}\right) - \frac{X}{\varpi} f'\left(\frac{X}{\varpi}\right) = 0.$$

La valeur de $\frac{X}{\varpi}$ fournie par cette équation est l'abscisse du point de contact de la tangente OA menée par l'origine à la courbe (*fig.* 13).

La construction fournit pour $\frac{X}{\varpi}$ la valeur 380 volts

Fig. 13.



par centimètre pour une pression de 1^{mm} de mercure, d'après les résultats expérimentaux de M. Townsend.

Il en résulte donc que, *pour une ionisation initiale donnée, la valeur de la pression qui fournit le courant maximum est indépendante de la distance des lames et proportionnelle au champ.* Elle est pour l'air de 1^{mm} de mercure dans un champ de 380 volts par centimètre.

Or, M. Stoletow, dans l'étude du phénomène de Hertz, était parvenu antérieurement, et *par voie purement expérimentale, à des résultats identiques* (1). La lumière ultra-violette traversait une lame de quartz portant sur la face de sortie un quadrillage argenté constituant une lame analogue à CD (*fig.* 9). La lame de zinc EF, chargée négativement, émettait sous l'action de la lumière ultra-violette des corpuscules capables, dans un champ suffisamment intense, d'acquérir la vitesse nécessaire pour ioniser le gaz. Le champ restant constant ainsi que la radiation,

(1) Stoletow, *Comptes rendus*, t. CVI, 1888, p. 1149-1539; t. CVII, 1888, p. 91; t. CVIII, 1889, p. 1241.

le courant obtenu au travers du gaz *passait par un maximum pour une valeur convenable de la pression, proportionnelle au champ et égale à* 1^{mm} *de mercure pour un champ de* 372 *volts par centimètre.*

La coïncidence est complète avec le résultat fourni par les rayons de Röntgen.

La courbe (*fig.* 13) montre encore que la valeur maximum de α, c'est-à-dire β, est égale environ à 21 si l'unité de pression est le millimètre de mercure. Donc, à cette pression, un corpuscule rencontre 21 molécules par centimètre de sa trajectoire. On aura, par suite, pour le chemin moyen,

$$\lambda = \frac{1}{21\varpi} = \frac{1}{\pi M \sigma^2}.$$

Or, le chemin moyen des molécules du gaz est connu d'après les expériences de viscosité et égal à

$$\lambda_0 = \frac{1}{7,3\varpi} = \frac{1}{\pi M s^2 \sqrt{2}},$$

s étant le diamètre d'une molécule du gaz. Par division, on tire

$$\frac{s^2}{\sigma^2} = \frac{21\sqrt{2}}{7,3} = 4 \text{ environ},$$

$$\frac{s}{\sigma} = 2.$$

Le diamètre d'une molécule est donc double de la somme σ de son rayon et de celui d'un corpuscule; c'est-à-dire que ce dernier rayon est négligeable par rapport à celui de la molécule. Ce résultat confirme ce que nous savions sur la masse très faible de chaque corpuscule.

Les expériences de M. Townsend conduisent à la conclusion suivante :

Dans un champ très intense, *le nombre d'ions produits par un corpuscule d'origine quelconque* (émission cathodique ou ionisation préalable du gaz) *est égal au nombre*

de ses chocs contre les molécules que l'on peut calculer en admettant pour le corpuscule des dimensions négligeables par rapport à celles de la molécule.

La concordance entre les résultats relatifs à l'ionisation par les rayons de Röntgen dans les champs très intenses et les résultats antérieurs de M. Stoletow montre que les charges négatives libérées dans le gaz par les rayons de Röntgen se comportent exactement comme l'émission cathodique issue du zinc frappé par la lumière ultraviolette.

Nous trouvons ici le phénomène inverse de celui dans lequel l'émission cathodique arrêtée par le gaz (n° 29) nous fournissait des ions négatifs identiques à ceux des rayons de Röntgen. Nous sommes donc autorisés à dire que *les ions négatifs admettent un corpuscule cathodique comme centre de l'agglomération moléculaire qui les constitue.*

37. Énergie nécessaire pour l'ionisation. — Enfin, les expériences précédentes permettent de se faire une idée de l'énergie nécessaire pour séparer un corpuscule d'une molécule de gaz. L'énergie fournie par le champ X au corpuscule en mouvement dans sa direction est Xe par unité de longueur, et si $\alpha\varpi$ dissociations se produisent le long de ce chemin, chacune d'elles nécessite *au maximum*

$$W = \frac{Xe}{\alpha\varpi},$$

car une partie de l'énergie doit se dissiper dans les chocs non suivis de dissociation.

Or, la plus petite valeur de $\frac{X}{\alpha\varpi}$ est fournie précisément par la tangente OA issue de l'origine à la courbe (*fig.* 13). Elle correspond à

$$\frac{X}{\alpha\varpi} = 60 \text{ volts environ,}$$

d'où

$$W = 10^{-10} \text{ ergs.}$$

Donc, un corpuscule doit subir une chute de potentiel égale au plus à 60 volts pour acquérir l'énergie nécessaire à la production d'ions nouveaux au moment de son choc contre une molécule. Un nombre concordant est donné par M. J. Stark (1), qui trouve pour cette chute de potentiel une valeur variant de 20 à 50 volts.

Enfin MM. Rutherford et Mc Clung (2) ont, par une méthode entièrement différente basée sur l'absorption des rayons de Röntgen, obtenu une limite *supérieure* égale à 175 volts.

Nous avons donc pu admettre (n° 29) que les corpuscules émis par le métal dans le phénomène de Hertz avec une vitesse correspondant à une chute de potentiel de 2 volts ne créent pas de nouveaux centres en arrivant dans le gaz et constituent *eux-mêmes* des ions négatifs identiques à ceux des rayons de Röntgen. Ils ne pourront produire de nouveaux corpuscules que si, comme dans les expériences de Stoletow et de Lenard, la pression du gaz est faible et le champ très intense.

Un fait intéressant est que l'énergie nécessaire pour la dissociation corpusculaire d'une molécule paraît indépendante, dans un grand nombre de cas, de la nature du gaz dont la molécule est dissociée. J'ai eu occasion (*voir* Note n° 94) de vérifier ce fait sur les rayons secondaires des rayons de Röntgen.

38. Théorie de la décharge disruptive. — Les expériences que je viens d'exposer me conduisent à dire quelques mots de la décharge disruptive, car les phénomènes qu'elles mettent en lumière paraissent de nature à jouer un rôle important dans l'explication des aspects complexes et variés sous lesquels se présente le passage de l'électricité à travers les gaz.

---

(1) J. Stark, *Ann. der Phys.*, t. IV, 1901, p. 411; t. VII, 1902, p. 421.

(2) Rutherford et Mc Clung, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVII, 1900, p. 245; *Phil. Trans.*, A, t. CXCVI, 1901, p. 25.

Les faits connus semblent bien indiquer qu'une condition nécessaire pour la production de la décharge disruptive est la présence préalable d'un certain nombre d'ions dans la masse du gaz, ceux-ci pouvant être les ions dont des travaux récents ont prouvé la production permanente en petit nombre dans l'air sous l'action d'une radioactivité spéciale (1), ou les ions qui subsistent après le passage d'une décharge antérieure. Un tube à gaz raréfié, avec ou sans électrodes, s'illumine en effet plus difficilement pour une première décharge que pour celle qui la suit à très court intervalle, et que facilitent les ions laissés par la première. L'étincelle dans l'air sous la pression normale donne lieu à une remarque analogue : *la première étincelle est plus irrégulière que celles qui la suivent.* Enfin, le passage de rayons de Röntgen qui ionisent le gaz entre les électrodes régularise nettement le potentiel explosif (2).

Le rôle de ces ions se comprend immédiatement si l'on admet que *la décharge disruptive se produit lorsque le champ devient suffisamment intense pour communiquer aux centres chargés une vitesse leur permettant de créer de nouveaux ions au moment de leurs chocs contre les molécules du gaz ou contre les électrodes.*

Cette compréhension du rôle des ions présents au préalable dans le gaz semble avoir fait faire un pas décisif à la théorie de la décharge disruptive, bien que divers points restent à éclaircir.

Les expériences de M. Townsend ont mis en évidence l'ionisation par les ions négatifs ou leurs centres chargés : *mais il est nécessaire, pour l'explication de la décharge disruptive, que les ions positifs prennent, dans un champ plus intense, la même propriété.*

---

(1) Elster et Geitel, *Ann. der Phys.*, t. II, 1900, p. 425. — C.-T.-R. Wilson, *Phil. Trans.*, A, t. CXCIII, 1900.

(2) S. Guggenheimer, *Phil. Mag.*, 6e série, t. II, 1901, p. 311.

En effet, si le champ est en tous ses points d'intensité telle que les ions négatifs seuls produisent l'ionisation, comme c'était le cas dans les expériences de M. Townsend, les nouveaux centres négatifs qu'ils créent les suivent dans leur mouvement sous l'influence du champ, et tous ces centres, tant anciens que nouveaux, se meuvent vers l'anode avec la même vitesse; après leur arrivée, la décharge cessera si de nouveaux centres négatifs ne viennent pas derrière eux maintenir le phénomène.

La décharge disruptive doit donc faire intervenir une source nouvelle d'ionisation, et l'étude du phénomène de l'aigrette va nous montrer qu'*on peut trouver cette source d'ionisation dans le choc des ions positifs* contre les molécules du gaz pour l'aigrette positive, ou contre la cathode pour l'aigrette négative.

Dans ce dernier cas, la cathode devient, sous l'action du choc des ions positifs qui lui viennent du gaz (afflux cathodique), la source d'une émission continue de charges négatives constituant les rayons cathodiques.

La différence d'aspect des deux aigrettes va se trouver expliquée par les conditions différentes dans lesquelles les ions positifs y créent l'ionisation par leurs chocs soit contre les molécules de la masse du gaz, soit contre la cathode.

Essayons de poursuivre les conséquences de cette hypothèse.

39. Aigrettes. Rayons cathodiques. — Nous avons vu plus haut qu'une chute de potentiel certainement inférieure à 60 volts est nécessaire pour fournir au corpuscule négatif une énergie telle qu'il crée de nouveaux ions en venant frapper une molécule neutre.

Les centres positifs, pour produire le même effet, nécessitent une chute de potentiel plus élevée, que l'étude de l'aigrette va nous permettre d'évaluer.

L'aigrette se produit, par exemple, quand l'une des

électrodes est une pointe, le champ n'étant très intense qu'au voisinage immédiat de son extrémité. Dans cette région seulement, les ions positifs pourront dissocier le gaz.

Supposons d'abord la pointe positive : les ions négatifs, toujours présents en petit nombre dans le gaz, sont attirés vers elle et produisent l'ionisation des molécules quand ils arrivent dans son voisinage.

Les ions positifs qui en résultent sont repoussés dans la masse du gaz, et ceux seulement qui sont produits dans la région de champ très intense dont j'ai parlé plus haut peuvent créer des ions dans leurs chocs contre les molécules.

L'aigrette ainsi amorcée, cette région est le siège d'une ionisation à la fois par les centres négatifs qu'elle envoie vers la pointe et les centres positifs qu'elle envoie dans la masse du gaz. Le gaz environnant, hors de cette région, renfermera seulement des ions positifs.

Si l'on rend la pointe de plus en plus fine, on diminue la différence de potentiel nécessaire pour produire l'aigrette : on obtient en effet plus facilement, au voisinage de la pointe, le champ intense qui détermine l'ionisation par les ions positifs.

Cette différence de potentiel ne peut cependant pas descendre au-dessous de celle qui fournit à l'ion positif l'énergie nécessaire pour produire *une fois* la dissociation d'une molécule neutre.

L'expérience montre en effet que, quelle que soit la pression et quelle que soit la pointe, la différence de potentiel qui produit l'aigrette positive ne peut pas descendre au-dessous de 400 à 500 volts, selon la nature du gaz.

Si la pointe, au contraire, est chargée négativement, les ions positifs qu'elle attire viennent frapper sa surface en lui cédant leur charge et arrivent ainsi dans la couche de passage du gaz au métal. Les molécules situées dans cette couche doivent, à cause de la proximité d'une paroi

conductrice (qui diminue l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule), se laisser dissocier plus facilement que celles de la masse du gaz. On sait de plus que les molécules du métal lui-même perdent leurs corpuscules plus facilement que les autres. Pour ces raisons, les chocs des ions positifs contre la cathode doivent produire la dissociation corpusculaire plus facilement que leurs chocs contre les molécules de la masse du gaz.

On constate en effet qu'une différence de potentiel inférieure à 300 volts, variable avec la nature de la pointe et du gaz, peut être suffisante pour maintenir l'aigrette négative (1). C'est d'ailleurs un fait bien connu que l'aigrette négative se produit toujours plus facilement que l'aigrette positive.

Dans l'aigrette négative, la surface du métal émet par conséquent des charges négatives constituant les rayons cathodiques; si la pression est suffisante, le gaz les absorbe rapidement sous formed'ions négatifs, après avoir été ionisé par eux. Les centres positifs produits dans cette ionisation se dirigent vers la pointe, pour continuer à y créer des rayons cathodiques et maintenir la décharge, tandis que les centres négatifs sont repoussés dans la masse du gaz et y constituent les ions négatifs, seuls présents dans le gaz à distance de la pointe.

Dans les deux aigrettes, la masse du gaz, à l'exception d'une petite région voisine de la pointe, ne contient que des ions d'un seul signe, repoussés par elle. L'identité de ces ions avec ceux que produisent les rayons de Röntgen se trouve établie, comme dans les divers cas étudiés déjà, par toute une série de faits expérimentaux.

1° M. Chattock a pu mesurer la mobilité des ions produits par l'aigrette (*voir* Chap. IV) et a retrouvé les valeurs ordinaires, bien que sa méthode soit entièrement distincte

(1) J. Stark, *Ann. der Phys.*, t. VII, 1902, p. 432.

de toutes celles employées dans les autres cas d'ionisation.

2° M. Wilson a retrouvé la limite 1,25 pour la détente *minima* nécessaire à la condensation de la vapeur d'eau au voisinage d'une pointe chargée négativement.

3° M. Townsend a obtenu, pour les coefficients de diffusion des ions produits par l'aigrette, des nombres de même ordre que dans les autres cas.

Toutefois, les concordances fournies par ces trois méthodes d'identification, bien que suffisantes, se sont montrées ici moins bonnes qu'à l'ordinaire.

Les divergences paraissent être dues à des actions chimiques exercées sur le gaz, telles que la production d'ozone ou d'eau oxygénée. L'aigrette donne lieu dans l'oxygène à une production abondante d'ozone.

De plus, M. E. Wiedemann (1) a constaté que la décharge disruptive peut s'accompagner, dans les gaz composés, d'une faible dissociation électrolytique.

Il est naturel de rattacher à cette faible dissociation électrolytique ou à l'élévation de température la production dans le gaz d'espèces chimiques nouvelles, d'ozone par exemple, par groupement nouveau des atomes ou radicaux chargés que ce mode de dissociation fait intervenir. *La dissociation corpusculaire produisant des centres chargés différents des atomes paraît incapable de produire des effets de ce genre.*

Il me semble que cette conception se trouve confirmée par différents faits : par exemple, le professeur J.-J. Thomson a constaté que le passage de rayons de Röntgen au travers d'un mélange d'hydrogène et de chlore ne modifie pas leur vitesse de combinaison. La dissociation corpusculaire créée dans le gaz par les rayons de Röntgen ne semble agir en rien sur le phénomène chimique.

On sait, au contraire, que la lumière ultra-violette mo-

(1) E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.*, t. LXI, 1897, p. 767.

difie énormément la vitesse de combinaison de l'hydrogène et du chlore; en même temps, les centres chargés qu'elle produit dans le gaz paraissent différents des ions ordinaires, et doivent provenir d'une dissociation électrolytique de la molécule.

En effet, M. Lenard (1) a observé, dans l'action sur l'air humide de ses rayons ultra-violets de courte longueur d'onde, la production de centres positifs se mouvant dans un champ avec une lenteur extrême, et paraissant formés par une très grosse agglomération.

D'autre part, M. Wilson avait obtenu, par action de lumière ultra-violette intense, une condensation sous forme de brouillard *dans l'air même non saturé de vapeur d'eau*. Les centres de condensation correspondants se comportent bien comme ceux de M. Lenard et ne manifestent pas de déplacement sensible dans un champ électrique. M. Wilson les attribue à la production d'eau oxygénée qui, très avide d'eau, facilite beaucoup la condensation sur les petites gouttes qui la contiennent en dissolution.

Il semble donc que, les rayons de Röntgen et les rayons cathodiques produisant surtout dans les gaz la dissociation corpusculaire, la lumière ultra-violette y produise plus facilement la dissociation électrolytique, avec formation de molécules chimiques nouvelles. Pour employer une image grossière, il semble que la lumière ultra-violette, de longueur d'onde relativement grande, ait plus de prise sur la molécule et les atomes qui la constituent, tandis que les pulsations très minces de Röntgen ou la percussion des rayons cathodiques agissent individuellement sur les corpuscules.

La décharge disruptive et généralement *toute cause d'ionisation intense* produiraient aussi en faible proportion

(1) PH. LENARD, *Ann. der Phys.*, t. III, 1900, p. 298.

la dissociation électrolytique. On a observé, en effet, la production d'ozone en petite quantité, au voisinage des corps fortement radio-actifs (chlorure de radium), dans les gaz de la flamme, à proximité de fragments de phosphore ou dans l'air traversé par des rayons de Lenard (1).

40. Décharge dans les tubes. — Si du cas de l'aigrette nous passons au cas où les électrodes ont de grandes dimensions par rapport à leur distance, et surtout sont renfermées dans des tubes à gaz raréfié, la décharge changera de caractère, mais ici encore on l'obtiendra, dès *qu'en un point le champ deviendra suffisant pour permettre aux centres positifs de créer de nouveaux ions.*

Comme cette dissociation par les ions positifs est particulièrement facile à la surface de la cathode (l'anode n'intervient pas de la même manière parce qu'aucun ion positif ne se dirige vers elle), la cathode émettra des rayons cathodiques sous le choc des centres positifs préexistants dans le gaz, si le champ au voisinage immédiat de la cathode devient suffisamment intense.

Sous l'action de ce champ, les rayons cathodiques prendront une grande vitesse et ioniseront le gaz dans la région voisine de la cathode C (*fig.* 14). Cette région, par suite de l'ionisation intense dont elle est le siège, deviendra lumineuse, constituant la gaine G qui entoure la cathode.

Les centres positifs créés dans G par cette ionisation vont à leur tour se mouvoir vers C, constituant l'afflux positif étudié par M. Villard, et les points où ils frappent la cathode sont le siège de l'émission des rayons cathodiques.

Si des ouvertures sont ménagées dans la cathode, l'afflux positif les traverse et s'échappe en arrière de C, fournissant ainsi les rayons de Goldstein ou *Kanalstrahlen.*

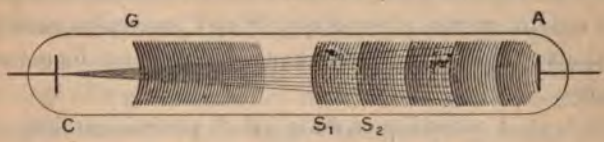
On retrouve ainsi, dans l'action des centres positifs sur

(1) P. Villard, *Écl. élect.*, t. XXII, p. 155.

la cathode et des corpuscules dans la gaine, la double source d'ionisation nécessaire au maintien de la décharge disruptive.

L'expérience montre, conformément à cette théorie, que *la chute de potentiel entre la gaine et la cathode*

Fig. 14.



est précisément égale ou supérieure au voltage minimum nécessaire pour produire l'aigrette négative, c'est-à-dire pour lancer les centres positifs contre la cathode avec une vitesse telle qu'ils provoquent l'émission de rayons cathodiques. Cette chute de potentiel est variable avec la nature du gaz et celle du métal dont la cathode est faite; il est impossible d'obtenir la décharge disruptive avec un voltage inférieur à celui-là.

41. Strates. — Les corpuscules cathodiques, agents de dissociation beaucoup plus efficaces que les ions positifs, doivent jouer un rôle essentiel dans la formation de la colonne positive entre A et G, et dans la production des strates qu'on y observe.

Le professeur J.-J. Thomson (1), s'appuyant sur ce fait expérimental que des variations de l'intensité du champ accompagnent dans la colonne positive les variations de la luminosité, propose de ces strates une explication fondée sur le principe suivant :

Le courant électrique I qui traverse le tube de A en C a la même valeur à travers toutes les sections du tube quand le régime permanent de la décharge est établi. Si S

(1) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5e série, t. L, 1900, p. 282.

est la section, X le champ moyen dans toute son étendue, N et P les nombres d'ions négatifs et positifs présents dans cette région par unité de volume, on a, si k_1 et k_2 sont les mobilités :

$$I = Se(k_2 N + k_1 P)X.$$

I étant constant d'un bout à l'autre du tube, le champ X est d'autant moins intense que N et P sont plus grands. Le champ doit être faible dans les régions fortement ionisées.

Les rayons cathodiques émis par C produisent dans la gaine G une ionisation intense; les centres positifs attirés par la cathode viennent, en la frappant, maintenir la production de rayons cathodiques, et les centres négatifs sont repoussés de la gaine vers A.

D'après ce qui précède, la gaine étant le siège d'une ionisation intense, le champ doit y prendre une valeur très faible, insuffisante pour permettre aux centres négatifs qui y sont créés d'ioniser le gaz pendant leur parcours. A la gaine doit donc succéder une région plus obscure, l'espace de Faraday, dans laquelle le gaz ne subira pas d'ionisation nouvelle, la luminosité paraissant être due aux chocs violents des centres électrisés contre les molécules auxquelles ils font subir une dissociation.

Si aucune source d'ionisation nouvelle n'existait entre la gaine et l'anode, le courant dans cette région *serait transporté seulement par les ions négatifs issus de la gaine*.

De cette accumulation de charges négatives entre G et A résultera, par application du théorème de Poisson :

$$\frac{dX}{dx} = 4\pi N e,$$

un accroissement progressif du champ de G vers A.

Si cet accroissement devient suffisant dans une région S_1,

les corpuscules vont prendre une vitesse assez grande entre deux chocs consécutifs pour ioniser de nouveau les molécules, d'où luminosité dans la strate S_1 et accroissement de conductibilité, puis diminution du champ d'après le mécanisme exposé plus haut, et obscurité entre S_1 et S_2. Si ceci se répète un certain nombre de fois avant que l'anode soit atteinte, nous obtiendrons un nombre égal de strates.

Ces indications rapides suffiront peut-être pour montrer combien l'hypothèse de l'ionisation par le choc des centres chargés contre les molécules jette de lumière sur les phénomènes de décharge disruptive. Le temps n'a pas encore permis de la suivre dans toutes ses conséquences, mais elle paraît bien devoir rester à la base d'une théorie complète.

La nécessité, pour maintenir la décharge, d'un afflux positif provenant de la gaine explique aussi pourquoi la décharge est rendue beaucoup plus difficile lorsque la distance entre les électrodes devient plus petite que l'espace obscur, entre C et G, dont la dimension augmente à mesure que la pression s'abaisse. On a vu comment ce fait a permis à M. Townsend d'opérer dans des champs beaucoup plus intenses que ceux suffisant d'ordinaire pour provoquer la décharge disruptive.

42. Cohésion diélectrique. — Si le gaz est placé dans un champ uniforme X, la décharge disruptive aura lieu dans sa masse lorsque les ions positifs toujours présents acquerront le long d'un chemin moyen λ une énergie suffisante pour ioniser le gaz. Cette énergie est proportionnelle à $X\lambda$, et l'on doit avoir, si X est le champ minimum produisant la décharge, mesurant ce que M. Bouty [1] appelle la *cohésion diélectrique* du gaz, l'*electrical strength* de Maxwell :

$$X\lambda = \text{const.};$$

[1] E. Bouty, *Journ. de Phys.*, janvier 1900.

λ étant inversement proportionnel à la pression ϖ, X sera proportionnel à ϖ, au moins en première approximation, car une perturbation doit être apportée par la couche du gaz voisine des parois du vase qui le renferme et dont les molécules s'ionisent plus facilement que celles de la masse.

L'expérience paraît bien s'accorder avec cette interprétation.

SUR UNE RELATION SIMPLE ENTRE LA CHALEUR MOLÉCULAIRE DE SOLIDIFICATION ET LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION;

PAR M. DE FORCRAND.

Une molécule gazeuze quelconque peut passer à l'état solide de deux manières.

1° Lorsqu'on abaisse sa température; la molécule devient d'abord liquide, puis solide: et il se dégage une certaine quantité de chaleur : L + S.

2° Lorsqu'on la combine à un corps solide pour former une combinaison solide dans les conditions de l'expérience; et il se dégage une certaine quantité de chaleur : Q.

Dans le premier cas, la molécule qui est devenue solide prend, par un échauffement progressif, une tension de vapeur sans cesse croissante qui atteint la pression atmosphérique pour une température (absolue) T.

Dans le second cas, la molécule qui a été combinée prend, par un échauffement progressif, une tension de dissociation sans cesse croissante qui atteint la pression atmosphérique pour une température (absolue) T'.

Je désigne, pour abréger, sous le nom de *chaleur moléculaire de solidification* aussi bien la quantité Q que le terme L + S, et sous le nom de *température d'ébullition* aussi bien T' que T.

La relation simple qui fait l'objet de ce travail est la

suivante :

$$\frac{L+S}{T}=\frac{Q}{T'}=K.$$

Elle achève d'assimiler entièrement les deux phénomènes de la vaporisation et de la dissociation.

Ce Mémoire sera divisé en trois parties :

I. Historique et discussion générale;

II. Vérification de la formule proposée;

III. Remarques et conséquences.

PREMIER MÉMOIRE.

I. — Historique et discussion générale.

Je montrerai dans cette première Partie comment ma formule permet de relier ensemble et de compléter les lois précédemment énoncées par Dalton, par Ces. Desprets, par Trouton, par M. Raoul Pictet et par M. Le Chatelier.

La relation $\frac{L}{T}=\text{const.}$, qui porte le nom de *loi de Trouton*, parce que ce physicien l'a énoncée en 1884, est en réalité vieille de plus d'un siècle.

C'est en effet en 1801 que Dalton (1) publiait à Manchester la remarque suivante :

A une distance égale et au voisinage du point d'ébullition sous la pression atmosphérique, tous les liquides ont sensiblement la même tension de vapeur.

Ce qui veut dire que, si l'on fait coïncider toutes les courbes des tensions de vapeur pour le point : $F=760^{mm}$, ces courbes se confondent aussi, ou à peu près, pour les autres points. Si, en fait, elles s'écartent l'une de l'autre

(1) *Mém. of the literary and philos. Society of Manchester*, t. V, 1801, p. 550.

au-dessus et au-dessous de ce point, l'écart est faible tant qu'on ne s'éloigne pas beaucoup du point d'ébullition et que ce point n'est pas très différent d'un corps à l'autre.

En d'autres termes la variation de pression est à peu près proportionnelle à la variation de température :

$$\frac{dp}{dt} = \text{const.}$$

Or nous savons aujourd'hui que

$$\frac{L}{T} = K \frac{dp}{dt} t.$$

Lorsque L représente la chaleur *moléculaire* de vaporisation mesurée à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique, T étant cette température d'ébullition comptée à partir de — 273° C. Dès lors, on a sensiblement, si T n'est pas très différent d'un corps à l'autre :

$$\frac{L}{T} = \text{const.}$$

Ce qui est bien la loi de Trouton.

Cependant il était impossible en 1801 de déduire de l'énoncé de Dalton celui de Trouton parce que la notion de la température absolue, aussi bien que l'équation de Clapeyron (1834) n'étaient pas connues.

La loi de Trouton fut une seconde fois découverte, mais très incomplètement, et énoncée d'une façon fort obscure, en 1818, par Ces. Desprets (1).

Ce physicien remarqua *que la chaleur de vaporisation d'un liquide qui bout sous la pression atmosphérique est d'autant plus faible que sa vapeur a une plus grande densité au point d'ébullition.*

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. XXIV, 1823, p. 329.

Cette relation était déduite d'expériences faites sur les quatre composés suivants :

	Densité au point d'ébullition.	Chaleur latente.
Eau.....	0,451	531
Alcool ordinaire.....	1,258	207,7
Éther ordinaire.....	2,280	90,8
Essence de térébenthine....	3,207	76,8

On a souvent traduit la pensée de Desprets en lui faisant dire que les chaleurs latentes de vaporisation étaient en raison inverse des densités des vapeurs aux températures d'ébullition.

Il prend soin cependant de nous expliquer qu'il l'avait cru tout d'abord en comparant entre eux seulement l'eau et l'essence de térébenthine, mais qu'en réalité, si cela se vérifie pour ces deux composés, il y a une différence plus grande pour l'alcool et surtout pour l'éther (15 pour 100 environ).

Et il conclut que l'on ne peut pas dire que les chaleurs latentes de vaporisation varient en raison inverse des densités des vapeurs aux températures d'ébullition, mais seulement que les chaleurs latentes sont d'autant plus faibles que les densités des vapeurs au point d'ébullition sont plus grandes; on ne peut donc prévoir que le sens du phénomène.

Si Desprets n'avait pas fait cette réserve, on pourrait dire que sa relation n'est autre chose que celle qu'a publiée le physicien irlandais Trouton en 1884, car on aurait

$$\lambda \times \delta = K,$$

λ étant la chaleur latente de vaporisation rapportée à 1^g, mesurée à la température d'ébullition normale, et δ la densité gazeuse déterminée au point d'ébullition.

Cette densité δ est, en effet, liée à la densité de vapeur

à 0° ou à la densité théorique d par la relation

$$\delta = \frac{d}{1+\alpha t} = \frac{d}{1+\frac{t}{273}} = \frac{273\,d}{273+t} = \frac{273\,d}{T},$$

d'où

$$\lambda . 273\,d = KT,$$

et comme les densités d sont proportionnelles aux poids moléculaires

$$\frac{L}{T} = K',$$

L étant la chaleur latente de vaporisation d'une molécule-gramme, mesurée à la température d'ébullition, T la température absolue de l'ébullition sous la pression de 760^{mm}, et K′ une valeur constante.

Ce travail de Desprets était tombé dans l'oubli lorsqu'en 1876 M. Raoul Pictet (¹) chercha à établir des relations simples entre les chaleurs latentes, les poids moléculaires et les tensions de vapeurs des liquides volatils.

Sans énoncer la loi de Trouton sous sa forme actuelle, M. Pictet établit des relations dont on peut la déduire.

Après avoir posé l'équation

$$\lambda = \frac{10333\,T^2}{1,293\,d\,E \times 273}\,D,$$

dans laquelle λ, d et T ont la même signification que précédemment, et où E est l'équivalent mécanique de la chaleur, il remarque qu'en fait le terme D peut, sans erreur sensible, être remplacé par

$$K\frac{273}{T};$$

il en résulte que l'on peut écrire

$$\lambda d = L = K\frac{T^2}{T} = KT,$$

ce qui est bien la loi de Trouton.

(¹) *Ann. Chim. Phys.*, 5ᵉ série, t. IX, p. 180.

Mais elle apparaît si peu distinctement à première vue que ni Trouton en 1884, ni M. Le Chatelier quelques années plus tard n'avaient remarqué cette conséquence.

C'est en 1884 que Trouton publia (1), sous sa forme actuelle

$$\frac{L}{T} = K,$$

la loi qui porte son nom, la considérant comme une simple relation empirique. Il faisait remarquer qu'elle s'appliquait assez bien à une trentaine de corps, simples ou composés, dont voici la liste :

Eau	$\frac{537 \times 18}{373}$	$= 25,90$
Alcool méthylique	$\frac{263,7 \times 32}{273 + 55}$	$= 25,72$
Alcool éthylique	$\frac{202 \times 46}{273 + 79,7}$	$= 26,34$
Alcool amylique	$\frac{121 \times 88}{273 + 134}$	$= 26,16$
Alcool acétylique	$\frac{58,7 \times 242}{270 + 350}$	$= 22,80$
Acide formique	$\frac{120,7 \times 46}{273 + 100}$	$= 14,88$
Acide acétique	$\frac{101,9 \times 60}{273 + 116}$	$= 15,72$
Acide butyrique	$\frac{114,7 \times 88}{273 + 162}$	$= 23,18$
Acide valérique	$\frac{103,5 \times 101}{273 + 175}$	$= 23,56$
Iodure de méthyle	$\frac{46,1 \times 142}{273 + 42}$	$= 20,76$
Iodure d'éthyle	$\frac{46,9 \times 156}{273 + 72}$	$= 21,18$
Formiate de méthyle	$\frac{117,1 \times 60}{273 + 33}$	$= 22,96$
Formiate d'éthyle	$\frac{105,3 \times 74}{273 + 55}$	$= 23,76$

(1) *Philosophical magazine*, 5e série, t. XVIII, II, p. 54.

Chlorure d'éthyle.....	$\frac{93 \times 64,5}{273 + 10}$	$= 21,18$
Chloroforme.....	$\frac{61 \times 119,5}{273 + 62}$	$= 21,74$
Tétrachlorure de carbone..	$\frac{47 \times 154}{273 + 78}$	$= 20,62$
Trichlorure de phosphore..	$\frac{51 \times 137,5}{273 + 73,8}$	$= 21,50$
Trichlorure d'arsenic.....	$\frac{46 \times 181,5}{273 + 132}$	$= 20,60$
Tétrachlorure d'étain.....	$\frac{30,5 \times 260}{273 + 114}$	$= 20,48$
Anhydride sulfureux.....	$\frac{94,5 \times 64}{273 - 10}$	$= 22,98$
Sulfure de carbone.....	$\frac{86,7 \times 76}{273 + 43}$	$= 20,84$
Oxyde d'éthyle	$\frac{91,1 \times 74}{273 + 34}$	$= 21,94$
Oxyde d'amyle.....	$\frac{69,4 \times 158}{273 + 176}$	$= 24,10$
Acétone.....	$\frac{129,7 \times 58}{273 + 56,3}$	$= 22,84$
Benzène.....	$\frac{94,2 \times 78}{273 + 80}$	$= 20,80$
Butyrate de méthyle.....	$\frac{87,3 \times 86}{273 + 101}$	$= 23,80$
Essence de térébenthine ...	$\frac{68,7 \times 136}{273 + 161}$	$= 21,52$
Oxalate d'éthyle.....	$\frac{72,7 \times 146}{270 + 184}$	$= 23,22$
Brome.....	$\frac{45,9 \times 160}{273 + 63}$	$= 21,78$
Iode.....	$\frac{23,9 \times 254}{273 + 200}$	$= 12,82$

La moyenne de ces trente valeurs est 21,86.

Sans s'arrêter pour le moment aux valeurs beaucoup trop faibles fournies par l'acide formique, l'acide acétique et l'iode, non plus qu'aux valeurs trop fortes que donnent l'eau, et les alcools méthylique, éthylique et amylique, ces anomalies ayant reçu une explication satisfaisante sur

laquelle nous reviendrons, et sans trop s'attacher à relever dans le Tableau précédent certaines inexactitudes de détail touchant la valeur attribuée par Trouton à la chaleur latente et au point d'ébullition de certains corps, on ne peut pas ne pas être frappé de la concordance très satisfaisante qui se dégage de la démonstration précédente.

En somme, si l'on écarte les sept corps exceptionnels signalés plus haut, il en reste encore vingt-trois qui fournissent une valeur moyenne de 22,90, alors que les nombres les plus faibles et les plus élevés sont 20,48 et 23,80. L'erreur, en plus ou en moins, que l'on peut commettre, en prenant la valeur moyenne 22,90, ne dépasse donc pas 10 pour 100 dans la plupart des cas. Pour les corps exceptionnels cités plus haut, elle peut atteindre de 20 à 50 pour 100.

Il semble donc bien qu'il y a là, sinon une loi véritable, du moins la trace, le reste d'une loi physique générale, et bien souvent on a comparé cette loi de Desprets-Trouton à la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques atomiques, laquelle se vérifie dans la plupart des cas à 10 pour 100 près environ, tandis que, pour certains corps exceptionnels aussi, l'écart peut atteindre de 20 à 50 pour 100. Aussi bien l'une que l'autre, ces deux lois peuvent donc rendre de réels services à condition de montrer une certaine prudence dans leur application.

D'ailleurs Trouton n'a jamais cherché à rattacher sa loi à des considérations théoriques.

La plupart des auteurs l'ont, depuis, acceptée comme telle, et beaucoup même, évitant toute discussion à ce sujet, l'ont présentée avec une apparence de rigueur qu'elle n'a certainement pas, en choisissant les exemples les plus favorables pour sa vérification. Ainsi M. Van't Hoff, dans sa *Chimie physique* (1), donne le Tableau

(1) IIIe Partie, 1900, p. 55.

suivant :

Benzène	20,85
Formiate de méthyle	21,68
Sulfure de carbone	20,32
Trichlorure de phosphore	20,07
Chlorure stannique	20,49
Bibromure d'éthylène	20,38
Iodure de méthyle	20,66
Tétrachlorure de carbone	20,42
Diéthylamine	20,07

dont la valeur moyenne est 20,55, avec un écart maximum de 5 pour 100 seulement.

Mais ces exemples, choisis à dessein, ne peuvent faire illusion sur le degré de certitude d'une relation qui ne présente évidemment qu'une rigueur très insuffisante, comme le démontre le Tableau donné par Trouton. Les valeurs trouvées peuvent en réalité varier du simple au double, dans certains cas exceptionnels il est vrai. Cependant Trouton pensait déjà que la valeur très faible donnée par l'iode (12,82) était due à une inexactitude dans la détermination de la chaleur latente de ce corps simple par Favre et Silbermann ; et beaucoup d'auteurs sont en effet d'avis que le nombre publié par ces physiciens est trop peu élevé.

Il proposait aussi, pour les acides formique et acétique, de tenir compte de ce fait que la densité de vapeur de ces deux corps n'est pas normale à la température d'ébullition ; bien plus, si l'on multiplie les deux quotients trouvés, soit 14,88 et 15,64 par le rapport (environ 1,55 et 1,64) qui existe entre la densité de vapeur expérimentale de ces corps et leur densité de vapeur théorique, on trouve précisément des nombres voisins de 24, c'est-à-dire qui vérifient la loi d'une manière satisfaisante (exactement 23,06 et 25,65).

Cette dernière remarque, faite déjà par Trouton,

pourrait peut-être s'appliquer aussi à l'iode, ce qui dispenserait de discuter la détermination de la chaleur latente de vaporisation due à Favre et Silbermann ; il suffirait de supposer que la vapeur d'iode, à la température de l'ébullition, a une densité supérieure à la densité théorique, que, par conséquent, sa molécule est I^3 au lieu de I^2, pour porter la valeur du quotient trouvé à 20 environ. Et, en fait, les expériences plus récentes de MM. Oddo et Serra (1) ont conduit, pour le poids moléculaire de l'iode, à des nombres compris entre I^2 et I^4 par ébullioscopie dans le tétrachlorure de carbone.

Quoi qu'il en soit de cette réserve pour le cas particulier de l'iode, il est certain que la remarque faite par Trouton lui-même au sujet des acides formique et acétique doit nous conduire à penser que, toutes les fois qu'à la température de l'ébullition la molécule du corps gazeux est *associée,* le quotient $\frac{L}{T}$ doit avoir une valeur inférieure à 22 environ.

En sens inverse, les expériences de M. Ramsay sur l'association moléculaire à l'état liquide doivent nous conduire à cette conclusion que, toutes les fois que nous faisons bouillir un liquide qui, à cette température, a des molécules liquides *associées* et se transforme en molécules gazeuses simples, le quotient $\frac{L}{T}$ doit prendre une valeur trop grande.

Or, ces expériences de M. Ramsay ont précisément montré que l'eau, les alcools, les acides, surtout lorsque leurs poids moléculaires sont peu élevés, et en général tous les corps liquides contenant le radical oxhydryle OH, ont des molécules liquides associées. Et l'on a remarqué dans le Tableau de Trouton que, précisément, l'eau et les

(1) *Gazz. chim. itall.*, 2e série, t. XXIX, 1899, p. 343.

alcools, et les acides formique et acétique, après correction, sont les corps qui fournissent le quotient le plus élevé, voisin de 25 à 26. L'anomalie s'expliquera donc aisément en admettant que le terme L comprend, en réalité, deux parties, l'une qui correspond au phénomène physique de la volatilisation, l'autre au phénomène chimique de la simplification de la molécule associée, qui est une véritable décomposition.

Plus récemment, M. Longuinine (1) est allé plus loin dans cette voie et a fait voir qu'en évitant de s'adresser à des composés contenant le radical OH, on trouvait que la loi de Trouton s'appliquait très rigoureusement à des séries entières de composés organiques. De ses expériences, faites avec une précision qu'il paraît impossible de dépasser, il semble notamment que les acétones et les éthers fournissent un quotient toujours compris entre 20 et 21. Bien plus, c'est là un critérium qui permet de reconnaître si le corps que l'on volatilise a ou n'a pas ses molécules liquides associées ; dans le premier cas, la valeur trouvée dépasse la moyenne 20-21 d'une ou plusieurs unités; dans le second, elle est exactement comprise entre ces limites.

Toutefois, pour que le raisonnement soit rigoureux, il faut que la vapeur, à la température même de l'ébullition sous la pression atmosphérique, soit formée seulement de molécules simples. Et c'est pourquoi M. Longuinine a soin, depuis quelques années, dans ses beaux travaux sur les chaleurs de vaporisation, d'accompagner ses déterminations de la mesure de la densité de vapeur à une température aussi voisine que possible du point d'ébullition. Il existe pourtant toujours un certain intervalle entre ces deux températures.

Il doit se présenter aussi des cas où, à la température

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. XIII, p. 350.

de l'ébullition, des molécules liquides condensées conservent la même condensation en passant à l'état gazeux. Alors on obtiendra pour $\frac{L}{T}$ une valeur plus petite que 20-21, parce que L est calculé en supposant que la molécule n'est pas condensée. Mais on retrouve le rapport normal 20-21 en multipliant le quotient trouvé tout d'abord par le rapport qui existe entre la densité expérimentale et la densité théorique : $\frac{d'}{d}$.

D'une manière générale, lorsque l'on multiplie ainsi par $\frac{d'}{d}$ un quotient $\frac{L}{T}$ qui se trouvait trop faible, on peut prévoir théoriquement les trois résultats suivants :

1° Le quotient corrigé demeure plus petit que 20-21. Cela signifierait que les molécules gazeuses d'un certain degré d'association n proviennent de molécules liquides moins associées. Ce résultat ne se produit jamais ;

2° Le quotient corrigé est compris entre 20 et 21, ce qui veut dire que n n'a pas changé pendant la modification d'état physique ;

3° Le quotient corrigé devient plus grand que 20-21.

C'est ce dernier cas qui se présente ordinairement. Ainsi, lorsqu'on multiplie le nombre trouvé (en supposant tout d'abord leurs molécules simples) pour les acides formique et acétique par les rapports $\frac{d'}{d}$ (1,55 et 1,64), on trouve, non pas 20 ou 21, mais 23,06 et 25,65. Ce qui veut dire que les molécules liquides étaient elles-mêmes associées, et plus encore que ne le sont les molécules gazeuses. Ainsi, pour l'acide acétique, à la température même de l'ébullition, le liquide est formé de molécules $(C^2H^4O^2)^n$, n étant *plus grand* que 1,64. Au moment du changement d'état, les molécules deviennent $(C^2H^4O^2)^{1,64}$, pour se simplifier ensuite davantage encore, comme chacun le sait, à plus haute température, et

donner finalement les molécules gazeuses simples $C^2H^4O^2$.

Telle est la loi de Trouton, considérée comme simple relation empirique. Quant aux services qu'elle peut rendre, ils sont de deux sortes. Elle nous permet de reconnaître, sauf les réserves indiquées plus haut, si une vapeur, au moment où elle se forme à sa température d'ébullition normale, est formée ou non de molécules associées ; elle nous donne aussi, *a priori*, une valeur approchée de la quantité L, pourvu que l'on connaisse la température (absolue) d'ébullition T.

Quant à la signification théorique de cette relation, elle n'a pas été aperçue par Trouton et, à première vue, elle semble devoir être nulle. La température d'ébullition sous la pression de 760^{mm}, pour chaque corps, est, en effet, un point quelconque de l'échelle des températures. Bien plus, la chaleur latente de volatilisation varie beaucoup avec la température, diminuant lorsque celle-ci augmente (si bien qu'à la température critique elle devient nulle), augmentant lorsque l'ébullition se produit à une température plus basse sous faible pression. Il semble donc, à première vue, que les coïncidences mises en relief par Trouton sont absolument fortuites.

Elles sont cependant trop nombreuses pour qu'on puisse s'en tenir là. Aussi a-t-on cherché à rattacher cette relation, mais sans un complet succès jusqu'ici, aux théories actuelles.

Guldberg (1) a, le premier, fait remarquer, et M. Van't Hoff le signale dans son Ouvrage (2), que les températures d'ébullition de chaque corps, sous la pression atmo-

(1) *Zeitschr. f. phys. Chim.*, 5, 276.

(2) *Chimie physique*, 3e Partie, p. 30 et 55. Les écarts que l'on remarque dans la valeur du rapport $\frac{T}{T_c}$ sont assez voisins de ceux que donne la relation de Trouton. Ce rapport varie, en effet, de 0,56 à 0,68 pour les corps qui obéissent le mieux à la loi de Trouton. En prenant la moyenne 0,62, l'erreur maxima est d'environ 10 pour 100.

sphérique, ne sont pas, en réalité, des températures quelconques; presque toujours elles sont une fraction à peu près constante (environ 0,62) des températures critiques. Ce sont donc des températures correspondantes, du moins tant que les pressions critiques ne sont pas elles-mêmes trop différentes, et, dès lors, il n'est pas étonnant de pouvoir surprendre, dans ce cas, des relations simples qui échapperaient dans toute autre condition. C'est ainsi d'ailleurs que l'on explique déjà la relation découverte par Kopp sur les volumes moléculaires au point d'ébullition.

Cependant, et bien qu'il faille retenir cette séduisante explication, proposée par de si hautes autorités, je ne pense pas qu'elle soit suffisante, et pour deux raisons :

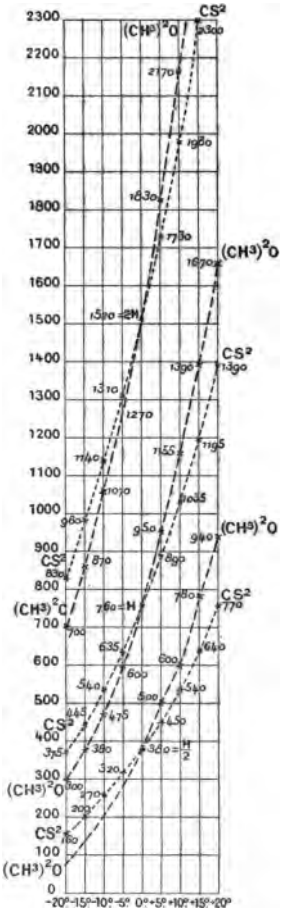
D'abord, si cette explication suffisait, l'accord des faits avec la loi serait d'autant plus satisfaisant que le rapport $\frac{T}{T_c}$ serait plus voisin. Or, dans le Tableau même donné par M. Van't Hoff, je remarque au premier rang l'éther ordinaire et l'acétate d'éthyle, corps dont la fonction chimique est presque la même, dont les pressions critiques, $35^{atm}, 6$ et $39^{atm}, 7$ sont assez voisines, et pour lesquels le rapport $\frac{T}{T_c}$ est rigoureusement le même : 0,66. Cependant, si nous appliquons la loi de Trouton, nous trouvons un écart bien sensible :

Éther ordinaire.....	$\frac{L}{T} = 21,54$
Éther acétique.....	$\frac{L'}{T'} = 22,95$

En outre, pour la plupart des corps, les différences constatées dans la valeur du rapport $\frac{T}{T_c}$ ne sont pas du même ordre ni toujours du même signe que les écarts avec la loi de Trouton.

Je conclurai donc qu'il y a lieu de faire des réserves au sujet de l'explication proposée.

Sans doute, il est remarquable que les températures



d'ébullition de tous les corps sous la pression atmosphérique sont à peu près (à 10 pour 100 près environ) une fraction constante de la température critique de chacun de ces corps.

Il est remarquable aussi que le rapport $\frac{L}{T}$, T étant la température d'ébullition sous la pression atmosphérique, et L la chaleur de vaporisation à cette température, est un nombre constant (également à 10 ou 15 pour 100 près).

Mais je crois que ce sont là deux coïncidences indépendantes l'une de l'autre et que l'on ne doit pas expliquer l'une par l'autre.

Ce qui me porte à le penser, c'est que la loi de Trouton peut se vérifier aussi bien pour d'autres températures T_1, T_2, T_3 que pour la température T, à la seule condition que ces températures T_1, T_2, T_3 soient aussi des températures d'ébullition, c'est-à-dire qu'elles correspondent à une même pression pour chacun des corps étudiés, cette pression pouvant d'ailleurs être quelconque.

Pour le mettre en évidence, j'ai reproduit (*fig.* 1) les courbes que donne M. Raoul Pictet dans le Mémoire que j'ai cité plus haut. L'artifice consiste à reporter parallèlement à elle-même la courbe des tensions d'un corps tel que CS^2, de manière qu'elle vienne couper la courbe de l'oxyde de méthyle $(CH^3)^2O$ à la pression 760^{mm}. Les pressions sont alors figurées à droite et à gauche, de cinq en cinq degrés, au-dessus et au-dessous du point d'ébullition sous la pression atmosphérique (¹).

Les deux courbes se coupent en ce point $F = 760^{mm}$, puis, en raison même de leur forme, elles se séparent et ne se rencontreront plus. Elles se séparent de plus en plus, forment deux fuseaux plus ou moins étroits entre lesquels un certain nombre d'autres courbes pourront s'intercaler.

(¹) Cette figure n'est que l'image grossière de la loi de Trouton : elle la représenterait exactement si T avait la même valeur pour l'oxyde de méthyle et pour le sulfure de carbone. Car nous savons

Mais l'ordonnée $F = 760^{mm}$ n'a rien de spécial à ce point de vue. Dans la partie supérieure de notre figure, j'ai fait la même construction pour $F = 2H = 1520^{mm}$, et l'on retrouve la même apparence. On obtient même exactement le même rapport : 1,42 entre $f - 760$ et $f' = 760$ pour une même différence de température de $+ 20°$. Les variations de $\frac{dp}{dt}$ sont donc du même ordre. Bien plus, lorsqu'on introduit le facteur T, on obtient le rapport 1,12 qui est encore plus voisin de l'unité que pour $F = H$. La loi de Trouton se vérifiera donc mieux, au moins pour ces deux corps, à la pression 2H qu'à la pression H.

Enfin dans la partie inférieure de cette même figure, j'ai répété encore la même construction pour

$$F = \frac{H}{2} = 380^{mm},$$

---

maintenant, d'après l'équation de Clapeyron, que

$$\frac{L}{T} = K \frac{dp}{dt} T$$

et la figure donnée par M. Raoul Pictet représente seulement $\frac{dp}{dt}$.

Le rôle du facteur T est évidemment de donner plus de constance encore à $\frac{L}{T}$ que cela n'apparaît sur la figure, car, pour un même écart de température de $+ 20°$, on a pour

$(CH^3)^2O$ qui donne une tension de 1670^{mm}... $T = 270°$

et pour

CS^2 qui donne une tension de 1390^{mm}... $T = 316°$

La différence

$$1670 - 760 = 910 \quad \text{et} \quad 910 \times 270 = 245700,$$

la différence

$$1390 - 760 = 630 \quad \text{et} \quad 630 \times 316 = 198080.$$

Tandis que le rapport $\frac{910}{630}$ est 1,44, le rapport $\frac{245700}{198080} = 1,24$, valeur plus voisine de l'unité.

et l'aspect général est encore le même. On a encore le même rapport 1,43 entre $f - 380$ et $f' - 380$ pour une différence de température de $+ 20°$. En tenant compte du facteur T, ce rapport devient 1,16, plus rapproché de l'unité que pour $F = 760$, un peu moins que pour $F = 2 \times 760^{mm}$.

Il résulte de ces faits que la loi de Trouton n'est jamais tout à fait exacte. Pour qu'elle le fût, il faudrait que le produit $\frac{dp}{dt} T$ fût constant, ce qui ne se réalisera qu'à peu près dans la plupart des cas.

Il en résulte aussi qu'elle se vérifie à peu près pour une même pression quelconque, aussi bien à une pression F qu'à la pression atmosphérique.

Du moins sera-t-elle plus exacte à la pression atmosphérique que pour toute autre valeur de F?

Les résultats précédents montrent que ce serait plutôt l'inverse. C'est à la pression atmosphérique (760^{mm}) qu'elle se vérifie le moins bien pour l'oxyde de méthyle et le sulfure de carbone.

Il doit en être de même dans la plupart des cas, et cela est une conséquence de la forme générale bien connue de ces courbes de tensions de vapeurs. Elles sont asymptotes à l'axe des abscisses aux pressions basses, tandis qu'aux pressions élevées elles deviennent presque verticales. Dans les parties moyennes elles sont plus ou moins cintrées, suivant la valeur numérique des coefficients des formules. Il en résulte que si l'on trace les figures analogues à celles dont j'ai parlé plus haut, la superposition des deux courbes sera d'autant plus parfaite qu'on les obligera à se croiser dans les parties les plus basses et surtout dans les parties les plus hautes; pour les régions moyennes, on observera l'écart le plus grand de $\frac{dp}{dt}$. Il est vrai que le facteur T corrige toujours cet écart, mais fai-

blement, et le sens général du phénomène restera celui que nos figures indiqueront.

La loi de Trouton s'appliquera donc moins bien à la pression atmosphérique qu'aux pressions basses et surtout qu'aux pressions élevées, du moins dans les cas très fréquents où $F = 760^{mm}$ correspond à la région moyenne des courbes.

Sans doute si l'on étudie, comme l'a fait M. Louguinine, des séries de corps très analogues, telles que la famille des acétones, celle des éthers, celle des acétals, on trouvera pour chacune d'elles des valeurs de $\frac{L}{T}$ presque constantes. Mais c'est alors que les courbes de ces corps analogues d'une même série sont elles-mêmes analogues, et l'on doit s'attendre à une grande concordance, soit sous la pression atmosphérique, soit pour toute autre pression.

Mais lorsqu'on comparera des corps différents chimiquement et physiquement, ce qui est la véritable épreuve pour une relation générale, même en se mettant à l'abri de la complication résultant de l'association moléculaire, on trouvera d'assez grandes différences aux pressions moyennes surtout, ainsi :

AzH^3	donnera	23,82
SO^2	»	22,90
$CHCl^3$	»	21,74
$SnCl^4$	»	19,60

En général, si les deux corps que l'on compare sont de volatilité très différente, il arrivera qu'une même pression ($F = 760^{mm}$ par exemple) correspondra, pour l'un d'eux, à la partie verticale de la courbe et, pour l'autre, à la partie basse. De sorte que, si l'on cherche à superposer les deux courbes, elles s'écarteront beaucoup, le fuseau de M. Raoul Pictet sera très large, les deux tangentes seront

très écartées; bref $\frac{dp}{dt}$ sera très différent, et, malgré l'intervention du terme T qui corrigera toujours un peu cet effet, on aura pour $\frac{L}{T}$ des valeurs différentes. Tel sera le cas de l'oxyde de méthyle et de l'oxalate d'éthyle.

Au contraire, si l'on compare des corps de volatilité voisine, les deux courbes resteront assez rapprochées dans toutes leurs parties, les changements progressifs de forme et de courbure ayant lieu à peu près en même temps. Dès lors, la superposition de ces deux courbes sera presque parfaite pour une même pression, *quelconque d'ailleurs;* le fuseau sera très étroit, les deux tangentes se confondront à peu près; et comme, d'autre part, T sera presque le même, son influence, toujours favorable d'ailleurs, sera peu sensible, et l'on obtiendra pour $\frac{L}{T}$ des valeurs à peu près constantes. Tel sera le cas de l'éther ordinaire et du sulfure de carbone.

Pour toutes ces raisons, je crois qu'il n'y a pas lieu de chercher à rattacher la loi de Trouton à la théorie des températures correspondantes, et qu'il faut se garder d'y voir une relation spéciale à la température atmosphérique.

En présence des irrégularités qu'elle présente dans son application, on pourrait se demander s'il ne serait pas plus conforme aux idées actuelles de comparer à une certaine température T′ (qui correspondrait toujours à une même pression pour chaque corps), non seulement L, mais la somme des quantités de chaleur absorbées par la molécule-gramme lorsqu'on la fait passer du zéro absolu à cette température T′, par exemple :

$$\frac{\int_0^{T_1} c + S + \int^{T_e} c' + L + \int_{T_e}^{T''} + c''}{T'}$$

S étant la chaleur de solidification moléculaire;

L la chaleur de volatilisation moléculaire ;

T_s, T_e, les températures (absolues) de fusion et d'ébullition sous la pression donnée;

c, c', c'' les chaleurs spécifiques moléculaires sous les trois états.

M. Berthelot a précisément tenté quelques essais dans cette voie (*Thermochimie*, t. I et II, Généralités).

Mais en fait il n'est pas un seul corps pour lequel nous connaissons toutes les données nécessaires à un pareil calcul. Pour la valeur de c notamment, nous ignorons absolument ce qu'elle devient aux températures basses. On sait seulement qu'elle diminue constamment, pour s'annuler sans doute au zéro absolu, mais nous ne savons pas suivant quelle loi a lieu cette variation.

Ajoutons, avant de quitter la loi de Trouton, qu'elle pourrait être considérée comme une conséquence immédiate de l'équation de Clausius-Clapeyron

$$L = \frac{1}{E} T \frac{dp}{dT} (v_1 - v_2)$$

ainsi que l'a montré récemment M. Traube (1).

On passe en effet de cette équation à celle de Trouton

$$\frac{L}{T} = 20,5 \text{ environ}$$

par une simple intégration, en prenant pour p une valeur constante, la pression atmosphérique par exemple. Ce fait donne à la loi de Trouton une base certaine.

Remarquons cependant que l'équation de Clapeyron s'applique très exactement à tous les phénomènes analogues à celui de la vaporisation, à tous les systèmes que

(1) *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 1562.

l'on désigne aujourd'hui sous le nom de *monovariants;* cela résulte de toutes les expériences. Ainsi elle s'applique absolument aux faits suivants :

Vaporisation du benzène;
Vaporisation de l'eau;
Dissociation des chlorures métalliques ammoniacaux;

en ce sens que la chaleur moléculaire de vaporisation du benzène et de l'eau et la chaleur moléculaire de dissociation des chlorures métalliques ammoniacaux, déduites des courbes au moyen de la relation de Clapeyron, sont bien les mêmes que les valeurs obtenues directement au calorimètre.

Au contraire, si l'on cherche à appliquer la relation de Trouton aux données expérimentales, on trouve

Pour le benzène..... $\frac{L}{T} = \frac{7285}{353} = 20{,}64,$

Pour l'eau..... $\frac{L}{T} = \frac{9660}{373} = 25{,}90,$

Pour les chlorures ammoniacaux.. $\frac{Q}{T} = 32{,}00.$

alors que la valeur constante du quotient Trouton est 20,50 environ pour les corps normaux.

Le premier résultat seul concorde donc avec cette loi. Les deux autres s'écartent beaucoup trop de la valeur normale 20,50.

Ceci doit tenir à ce que, déjà pour l'eau, le phénomène de la vaporisation est mixte. 18^g d'eau gazeuse ne diffèrent pas seulement de 18^g d'eau liquide par l'état physique, mais aussi par l'état chimique, l'eau liquide étant formée de molécules associées, de sorte que, pour l'eau, le terme L est formé en réalité de deux facteurs : $a + b$. a est la chaleur de vaporisation proprement dite de l'eau non associée, qui, divisée par sa température d'ébullition,

donnerait un quotient égal à 20,50 environ, et b est une chaleur d'association ou de combinaison. A plus forte raison doit-il en être de même dans le cas de la dissociation des chlorures métalliques ammoniacaux, et ici le second terme b prend une importance plus grande, l'ammoniaque étant non seulement combinée, mais solidifiée pour former le composé ammoniacal.

Peu de temps après la publication de Trouton, M. Le Chatelier commença à faire connaître ses belles recherches sur les équilibres chimiques, qui ont jeté sur la question qui nous occupe une lumière nouvelle (1).

Il remarque d'abord que, pour une trentaine de corps, simples ou composés, dont il donne la liste (laquelle n'est pas tout à fait la même que celle de Trouton) le quotient $\frac{L}{T}$ est un nombre sensiblement constant :

S, P, Hg, CO^2, CS^2, $SOCl^2$, H^2S, PCl^3, CCl^4, C^2Cl^6, C^2H^5Br, C^2H^5Cl.....	de 21 à 22
Br, SO^2, BCl^3, AzH^3, $C^{10}H^{16}$, C^2H^5I, $C^4H^{10}O$.	de 22 à 23,8
H^2O, CH^4O, $C^5H^{12}O$, $C^2H^4O^2$.....	de 24 à 26
C^2H^6O, O, Az.....	de 26 à 30

et il ajoute encore à cette liste, dans une autre publication

$SiCl^4$, $CHCl^3$, HI, C^2H^4... de 21,2 à 27,8.

Jusqu'ici ce n'est autre chose que la loi de Dalton-Desprets-Pictet-Trouton, une fois de plus découverte (2).

---

(1) Ses travaux ont été publiés par fragments dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et le *Bulletin de la Société chimique*, de 1886 à 1888, puis exposés en détail dans un grand Mémoire d'ensemble : *Recherches sur les équilibres chimiques* (*Annales des Mines*, mars-avril 1888, 8e série, t. XIII, p. 157 à 382).

(2) Ainsi que l'a fait remarquer M. Ch. Combes, en 1887, et ainsi que M. Le Chatelier l'a lui-même reconnu (*Bull. soc. chim.*, t. XLVII, p. 145, 289 et 485).

Elle apparaît d'ailleurs toujours avec la même incertitude, les nombres que l'on voudrait constants variant, en réalité, d'après ce Tableau, de 21 à 30. Et si l'on cherche à préciser davantage en substituant, dans les calculs faits par M. Le Chatelier, les données les plus récentes à celles dont il a fait usage, on trouve même des écarts plus considérables; ainsi le trichlorure de phosphore donnerait 19,50, le chlorure stannique 19,60. La valeur du quotient $\frac{L}{T}$ peut donc varier de 19,5 à 30.

Il est en outre important de noter que dans tous ces calculs, aussi bien que dans ceux des savants précédemment cités, il s'agit toujours d'un corps *liquide* se transformant en vapeurs à sa température normale d'ébullition T sous la pression de 760^{mm}, ou du phénomène inverse. C'est donc la chaleur latente moléculaire de vaporisation ou de liquéfaction L qui intervient; on ne considère jamais des corps *solides* se changeant d'abord en liquides, puis en gaz; en un mot, la chaleur latente moléculaire de fusion ou de solidification S n'entre pas dans les considérations précédentes.

Cependant, influencés comme nous le sommes tous par les idées géniales et si fécondes de Sainte-Claire Deville touchant l'analogie, chaque jour démontrée plus étroite, entre les phénomènes physiques de vaporisation et les phénomènes chimiques de dissociation, M. Le Chatelier ne tarda pas à se demander si la même loi ne présidait pas à la décomposition par dissociation des corps solides fournissant un gaz et un autre corps solide.

Il fallait alors remplacer L par Q, la chaleur latente de dissociation (c'est-à-dire la chaleur de formation rapportée à une molécule du gaz dégagé), et T par la température (absolue) T′ pour laquelle le composé dissociable a une tension égale à 760^{mm}.

M. Le Chatelier songea d'abord à la transformation allotropique du paracyanogène en cyanogène. A la vérité, la courbe donnée par MM. Troost et Hautefeuille est assez irrégulière, ce qui tient sans doute aux deux causes d'erreurs signalées par les auteurs eux-mêmes; mais en s'en tenant aux expériences faites aux températures moyennes, on trouve

$$\frac{Q}{T'} = 27,80,$$

ce qui s'accorde bien avec les idées précédentes.

Pour les chlorures métalliques ammoniacaux étudiés par Isambert au double point de vue dissociation et thermochimie, M. Le Chatelier arriva de même aux résultats suivants (1).

$ZnCl^2, 6AzH^3$	27,80
$CaI^2, 6AzH^3$	28,70
$AgCl, 3AzH^3$	29,10
$CaCl, 3AzH^3$	30,00

Enfin, M. Le Chatelier, examinant d'autres combinaisons qui fournissent par dissociation un gaz autre que l'ammoniac, est arrivé à des résultats analogues :

Pd^2H	23,0
CaO, CO^2	23,4
IrO^2	24,3
CaO, H^2O	27,8

Ses conclusions sont donc :

1° Que dans tous les cas de dissociation fournissant, en partant d'un corps solide, un gaz et un autre corps solide (système hétérogène), le quotient $\frac{Q}{T'}$ est un nombre sensiblement constant (de 23 à 30).

(1) En reprenant les mêmes calculs, toujours au moyen des données d'Isambert, j'ai trouvé en réalité des nombres un peu plus élevés, variant de 31 à 33.

Il établit même, en partant des considérations théoriques, qu'il doit en être rigoureusement ainsi, et l'égalité

$$\frac{Q}{T'} = \frac{Q_1}{T'_1}$$

est une conséquence de ses lois numériques des équilibres chimiques (1).

2° Que dans tous les cas de vaporisation (un liquide bouillant sous la pression atmosphérique), le quotient $\frac{L}{T}$ a une valeur sensiblement constante (de 20 à 30).

3° Que ces deux valeurs constantes sont identiques ou à peu près ; ce qui est une confirmation très remarquable des idées de Sainte-Claire Deville, bien qu'il s'agisse d'une loi qui comporte encore une grande incertitude.

A elle seule la seconde partie de cette loi

$$\frac{Q}{T'} = \frac{Q'_1}{T'_1}$$

conduit à des conséquences pratiques intéressantes, car elle donne une idée approchée de la température à laquelle un corps dissociable aura une tension de 760°, à la condition de connaître Q et la valeur du rapport constant (23,6 d'après M. le Chatelier). On peut alors prévoir à peu près à quel moment un oxyde, un azotate, un carbonate, un sulfate, etc., se décomposera complètement sous la pression atmosphérique (2), ce qui peut rendre bien des services dans la discussion des réactions du laboratoire et de l'industrie.

M. Le Chatelier a pu ainsi en déduire les éléments d'une expérience intéressante sur l'oxydation de l'argent qui, chauffé à 300° avec un excès d'oxygène sous une pression

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 356. C'est d'ailleurs une conséquence de l'équation de Clapeyron.

(2) G. CHESNEAU, *Lois générales de la Chimie*, p. 200.

de 10^{atm}, s'est transformé en oxyde, conformément aux prévisions.

Pourtant M. Van't Hoff ne cite cette loi qu'en faisant les réserves les plus formelles (¹) et en ajoutant : « Malheureusement, nous n'avons pas encore un ensemble de faits assez nombreux pour permettre une application aussi étendue ; c'est, avant tout, l'étude des sels contenant de l'eau de cristallisation qui pourrait nous fournir des données à ce sujet. »

Que sont devenues ces idées depuis quinze années ?

Il semble à première vue que les travaux les plus récents ont eu pour effet de creuser un fossé entre les deux énoncés partiels de cette loi de M. Le Chatelier.

D'une part, il en résulte que le quotient Trouton $\frac{L}{T}$ doit définitivement être admis comme ayant une valeur *normale* de 20 à 21 ; de l'autre, ils ont montré que le quotient Le Chatelier $\frac{Q}{T}$ doit prendre une valeur normale moyenne voisine de 30.

Toutes les recherches faites sur l'*association* des molécules soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux, au voisinage du point d'ébullition, nous expliquent en effet que si certains corps ont donné à Trouton des nombres inférieurs ou supérieurs à 20-21, c'est que leurs molécules n'étaient pas normales, mais bien associées, soit dans le gaz, soit dans le liquide.

Les liquides non condensés qui se vaporisent à l'ébullition en fournissant une vapeur non condensée donnent une valeur à peu près constante voisine de 20 à 21. C'est la valeur normale du quotient Trouton $\frac{L}{T}$.

Quant aux valeurs du quotient $\frac{Q}{T}$, elles sont certaine-

(¹) *Chimie Physique*, 3ᵉ partie, p. 86, en note.

ment supérieures à celles qu'avait admises M. Le Chatelier.

Déjà les expériences d'Isambert conduisent, ainsi que M. Mariguon (1) l'a fait remarquer, à des nombres compris entre 31 et 33, dont la moyenne est 32. Je m'en suis assuré en faisant de nouveau tous les calculs, et cette conclusion est encore confirmée par les travaux récents de M. Bonnefoi et de M. Baud. Pour les chlorures métalliques ammoniacaux $\frac{Q}{T} = 32$.

Remarquons d'ailleurs que les expériences de dissociation faites sur les chlorures métalliques ammoniacaux sont de beaucoup celles qui doivent inspirer le plus de confiance, parce que les causes d'erreur habituelles à ce genre de détermination sont ici réduites au minimum. L'équilibre, quoique toujours lent, s'établit plus rapidement, le gaz dégagé reste à l'état de gaz dans l'appareil, et il n'y a pas à craindre de condensation; la chaleur de formation Q est toujours facile à mesurer avec précision; enfin, les températures T′ sont en général peu élevées, ce qui permet d'introduire avec plus de certitude dans l'équation la quantité Q mesurée à + 15° environ.

Et si la relation de M. Le Chatelier :

$$\frac{Q}{T'} = \frac{Q_1}{T'}$$

est exacte, il est impossible d'admettre des nombres voisins de 23 ou 24, alors que les chlorures métalliques ammoniacaux fournissent très certainement 32.

L'idée qui vient naturellement à l'esprit est donc que le quotient $\frac{Q}{T'}$, constant pour tous les corps dissociables, doit avoir une valeur voisine de 30 ou 32. En fait, le

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.

paracyanogène et l'hydrate de chaux ont donné des valeurs de 27,80 qui sont assez peu différentes.

Quant aux nombres 23, 23,4 et 24,3, que M. Le Chatelier donne pour Pd^2H, CaO, CO^2, IrO^2, ils doivent être considérés comme très incertains.

Pour Pd^2H, la chaleur de formation n'est pas exactement connue, et il paraît exister plusieurs hydrures, ce qui complique le phénomène de dissociation.

Pour IrO^2, la tension atteint 760^{mm} à une température très élevée ($+1000°$ C.), et c'est alors tout à fait arbitrairement que l'on introduit dans la formule la quantité Q déterminée à $+15°$. La mesure des températures dans ce cas, surtout à l'époque où elle a été faite, doit nous laisser beaucoup de doutes.

Pour le carbonate de calcium, les réserves s'imposent plus nécessairement encore. Non seulement, il s'agit encore d'un composé peu dissociable, dont la tension atteint 760^{mm} à une température très élevée, et l'on ignore alors sur quelle valeur de Q on doit raisonner; mais on sait qu'il existe en réalité deux séries de déterminations qui ne concordent absolument pas, celle de Debray et celle de M. Le Chatelier; la première donnerait environ 1000° C. pour la tension de 760^{mm}, l'autre 812°. Quelles que soient les objections que l'on puisse faire à la méthode des bains de vapeur métalliques de Debray, il semble impossible de concilier des résultats qui présentent des divergences pareilles.

En outre, Raoult a montré [1] que la chaux vive, en absorbant CO^2 au rouge, donnait non pas le carbonate de calcium neutre CaO, CO^2, mais un carbonate basique, peut-être même deux.

L'un de ces corps $2CaO, CO^2$ ou CO^4Ca^2 serait le véri-

[1] *Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 189.

table ortho-carbonate. Sans doute, ces carbonates basiques paraissent ne pas exister à froid, comme l'indique l'étude thermique que Raoult en a faite et que j'ai reprise plus récemment avec beaucoup de soins; mais il n'est pas impossible qu'à haute température l'un au moins de ces carbonates basiques existe réellement; les phénomènes décrits par Raoult sont trop nets pour ne pas autoriser cette supposition.

Et s'il en est ainsi, lorsqu'on part du spath d'Islande CaO, CO^2, qu'on le décompose par la chaleur, puis que la chaux produite absorbe de nouveau CO^2, il s'agit d'un phénomène qui n'est plus réversible, ou du moins, il faut renoncer à cette grande simplicité de la réaction qui avait frappé Debray et l'avait porté à voir dans ce phénomène le type de la dissociation des systèmes hétérogènes. Le système n'est plus monavariant.

J'ajouterai encore que si l'on calcule, par la formule de Clapeyron, la chaleur de formation Q, au moyen des données fournies par M. Le Chatelier, on trouve des valeurs très différentes, depuis 22^{Cal} vers 550° (pour 44 ^{gr} de CO^2) jusqu'à 32^{Cal} vers 800°, alors que la chaleur de formation du calcaire à + 15° est de $+ 42^{Cal}$.

Peut-être l'explication de ces divergences serait-elle la suivante :

Debray partait du calcaire cristallisé ou spath d'Islande; il devait avoir dans son appareil peu de chaux libre, sauf dans une expérience; M. Le Chatelier, au contraire, a fait toutes ses mesures en présence d'un grand excès de chaux libre. Le premier a étudié le carbonate neutre; le second un carbonate basique dont la chaleur de formation est plus faible et la dissociation plus facile.

Quoi qu'il en soit, toutes ces raisons nous montrent que l'on ne doit accueillir qu'avec réserve les résultats des calculs faits en partant de Pd^2H, de IrO^2 et de CaO, CO^2,

et attacher plus d'importance aux nombres si concordants fournis par les chlorures métalliques ammoniacaux.

Il est aussi une autre classe de composés, assez facilement dissociables, dont l'étude, suivant le conseil donné par M. Van't Hoff, permettrait de faire avancer la question : ce sont les hydrates dissociables, hydrates d'acides, de bases, et surtout hydrates salins.

J'ai entrepris quelques expériences dans cette voie et fait un grand nombre de calculs au moyen des données de dissociation et des nombres thermiques recueillis par divers auteurs. En fait, la plupart des hydrates des chlorures et des autres sels haloïdes des métaux fournissent une valeur de $\frac{Q}{T}$ très voisine de 30, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente. Mais pour beaucoup d'autres sels et aussi pour les oxydes, l'étude des hydrates formés montre une complication qui était à peine soupçonnée : lorsqu'on les chauffe pour les dissocier, et même quelquefois avant de les chauffer, ces hydrates se condensent ou se comportent comme s'ils étaient déjà plus ou moins condensés. L'action de la chaleur ne se borne pas à une déshydratation; elle est accompagnée d'une polymérisation. Chacun de ces corps réclame alors une étude particulière analogue à celle que j'ai publiée récemment sur les oxydes de zinc, et qui permettra sans doute de faire rentrer ces cas compliqués dans la loi générale.

Nous devons donc conclure, avec une probabilité suffisante pour le moment, que si le quotient Trouton $\frac{L}{T}$ est voisin de 20 à 21, le quotient Le Chatelier $\frac{Q}{T}$ serait 30 environ. Les deux moyennes sont entre elles comme les nombres 2 et 3; il n'y a plus identité. La loi formulée

par M. Le Chatelier

$$\frac{L}{T} = \frac{Q}{T'},$$

semble s'évanouir.

Doit-il réellement en être ainsi?

Sans aucun doute, à mon avis, si l'on conserve à la loi de M. Le Chatelier l'énoncé qu'il lui a donné; mais on peut se demander si l'on ne pourrait pas modifier cet énoncé de manière à satisfaire le désir que nous avons tous de comprendre dans une même formule représentative les deux phénomènes de vaporisation et de dissociation.

La loi de M. Le Chatelier doit être abandonnée, du moins avec la forme qu'il lui a donnée :

$$\frac{L}{T} = \frac{Q}{T'},$$

et il y a pour cela une raison qui me paraît excellente : Si, en effet, les deux températures T et T' sont des quantités comparables, il n'en est plus de même des deux autres termes : L et Q. Tandis que L est la chaleur dégagée lorsque 1^{mol} gazeuse se change en 1^{mol} *liquide* (chaleur de liquéfaction), Q est la chaleur dégagée lorsque 1^{mol} gazeuse se change en 1^{mol} *solide;* c'est une chaleur de solidification. L et Q ne sont réellement pas comparables.

Aussi ne peut-on espérer que des rapprochements assez grossiers tant que l'on fera figurer L dans un des membres, et Q dans l'autre. Il est même surprenant à première vue que, malgré cela, certaines analogies apparaissent, mais nous en verrons la raison plus loin.

Mais si telle est la cause principale de l'incertitude de cette relation, ne pourrait-on pas la faire disparaître en grande partie en ajoutant à L, dans le premier membre de notre équation, un terme correctif qui représenterait le passage de la molécule de l'état liquide à l'état solide?

C'est ce que je me suis efforcé de faire, et je crois être arrivé à corriger heureusement la relation de Dalton-Desprets-Pictet-Trouton et celle de M. Le Chatelier, en les rendant plus vraies, plus rigoureuses et plus utiles.

Appelons S, sans le définir autrement pour le moment, ce terme correctif qui exprime la chaleur dégagée par la molécule *liquide* pour devenir une molécule *solide;* on aura alors la relation générale suivante :

$$\frac{L + S}{T} = \frac{Q}{T'} = 30,$$

ce qui veut dire que :

Dans tous les phénomènes physiques ou chimiques, la chaleur de solidification d'un gaz quelconque est proportionnelle à sa température de vaporisation sous la pression atmosphérique.

Cette loi, qui confond dans un seul énoncé les phénomènes de vaporisation et de dissociation, me paraît absolument générale et s'applique à tous les cycles réversibles ouverts constituant un système univariant dans lequel se produit un corps gazeux.

Mais on peut aller plus loin :

Quelle que soit l'idée que l'on ait du mécanisme intime de la combinaison, on peut toujours, lorsqu'un gaz se fixe sur un solide pour donner un autre corps solide, décomposer par la pensée le phénomène en trois phases successives :

1° La molécule gazeuse se liquéfie, ce qui donne L;

2° La molécule liquide se solidifie, ce qui donne S;

3° La molécule solidifiée se combine, ce qui produit C, et en vertu du principe de l'état initial et de l'état final, lequel est d'une rigueur absolue, la somme de ces trois quantités de chaleur sera égale à Q :

$$L + S + C = Q.$$

On peut donc remplacer l'équation précédente par celle-ci :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = 30.$$

C'est d'ailleurs un fait d'expérience, et au surplus parfaitement évident, que T' est toujours supérieur à T pour chaque molécule; ainsi un hydrate salin aura toujours une tension de dissociation de 760^{mm} à une température de plus de 100°, sans quoi l'eau dégagée au début distillerait, et il n'y aurait plus dissociation; on peut donc écrire

$$T' = T + \theta.$$

et des équations précédentes on déduira

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = \frac{C}{\theta} = 30.$$

De même que θ est l'excès de T' sur T, de même C est la différence, toujours positive, entre Q et L + S.

C représente donc la *chaleur chimique* dégagée dans la combinaison considérée, puisque c'est la chaleur dégagée par l'union de la molécule, primitivement gazeuse, mais déjà amenée à l'état solide, avec un corps solide pour donner un autre corps solide, sans changement d'état. C'est une chaleur de solidification supplémentaire. θ représente le nombre de degrés dont s'est élevé ce qu'on pourrait continuer à appeler le *point d'ébullition* de la molécule à la suite de sa combinaison. C'est *une élévation du point d'ébullition* produite par le fait de l'union chimique.

Enfin, comme les expressions $\frac{L+S}{T}$ et $\frac{Q}{T'}$ représentent la variation d'entropie $(S_1 - S_2)$ correspondant à la réaction réversible s'effectuant sous la pression atmosphérique, on peut dire :

Dans toute modification réversible ouverte, physique ou chimique, toutes les fois qu'une molécule gazeuse prend l'état solide, la variation d'entropie qui correspond à cette réaction a une valeur constante.

Avant d'aller plus loin, il importe de préciser la signification que l'on doit attribuer au terme S introduit dans nos formules.

Nous avons dit qu'il exprimait la chaleur dégagée par la solidification de la molécule.

Mais puisque nous considérons chacun des deux phénomènes correspondant à nos formules $\frac{L+S}{T}$ et $\frac{L+S+C}{T'}$, respectivement aux deux températures T et T', il en résulte que S doit représenter non pas la chaleur de solidification moléculaire telle que nous savons la mesurer, c'est-à-dire au point de fusion normal, mais bien la chaleur de solidification à la température T et à la température T'.

Et cette remarque fait naître plusieurs objections :

1° Dans la première formule S est supposé mesuré à T; dans la seconde à T'. Dès lors sa valeur *peut* être différente, surtout si θ est assez grand. Il est probable en effet que si nous pouvions mesurer la chaleur de solidification de l'eau à 100° et à 200° C., le nombre obtenu ne serait pas le même. Sans doute, et l'on peut ajouter que la même objection peut être faite et avec plus de raison encore pour la valeur de L qui serait différente aussi à T et à T'. En réalité le raisonnement ne serait rigoureux que si l'on envisageait séparément

$$\frac{L+S}{T} \quad \text{et} \quad \frac{L'+S'+C}{T'},$$

L et S étant mesurés l'un et l'autre à T, et les trois termes L', S' et C à T'.

Néanmoins, tant que θ n'a pas une grande valeur et reste une fraction assez petite de T, je pense que l'on

peut sans erreur sensible admettre que L aussi bien que S conservent une valeur constante. On prendra donc pour exprimer L le nombre mesuré à la température d'ébullition normale, et pour S la valeur obtenue au point de fusion normal. Il y a là une cause d'erreur du même ordre que celle qui consiste à admettre pour Q une valeur constante, et à utiliser, dans les calculs thermochimiques, les valeurs de L et de S à toute température, ainsi que tout le monde l'a toujours fait.

Par les nombreuses vérifications que nous aurons l'occasion de faire on verra que ces incertitudes ne paraissent pas avoir une très grande importance. Cependant je ne serais pas éloigné de penser que la loi, telle que je l'ai énoncée, qui n'est encore qu'une loi approchée, se vérifierait avec plus de rigueur s'il était possible, dans chaque cas particulier, de prendre pour Q, L et S les valeurs exactes qui conviennent pour chaque température, au lieu de supposer constantes des quantités qui varient certainement un peu. Dans tous les cas il est certain que les conditions seront d'autant plus favorables pour la discussion que θ sera plus petit; aussi ferons-nous toujours d'expresses réserves toutes les fois que nous nous éloignerons beaucoup des températures auxquelles ces termes Q, L et S ont été déterminés, par exemple lorsqu'il s'agira de la dissociation du calcaire ou d'autres composés relativement stables.

2° La seconde objection est d'un autre ordre.

On comprend, dira-t-on, l'introduction dans ces formules des termes Q et L, parce qu'il n'y a pas qu'une seule température à laquelle un gaz peut se liquéfier et une combinaison dissociable se former, mais on ne peut pas admettre la considération du terme S à une température autre que le point de fusion sous la pression atmosphérique. Il y a là une impossibilité matérielle. A 100°, à 200° C. l'eau ne peut être solidifiée.

Je ne pense pas qu'il faille s'arrêter à cette seconde objection, car si l'eau libre ne peut être solidifiée à 100°, il est certain que l'eau combinée peut prendre et garder l'état solide même à une température bien supérieure. Un cristal bleu de sulfate de cuivre à $5H^2O$ contient assurément de l'eau même à 100°; cette eau n'est ni gazeuse ni liquide. Elle est donc solide. Et dès lors je puis à son sujet faire le raisonnement suivant :

Soit 1^{mol} de sulfate de cuivre anhydre solide et 5^{mol} d'eau gazeuses, le tout à 100°. Je liquéfie cette eau, ce qui dégage $5 \times L$. Puis je la solidifie, ce qui dégage $5 \times S$; enfin, je la combine, solide, au sulfate anhydre solide, ce qui donne $5 \times C$, sans changement d'état. La somme $5(L + S + C)$ représente la chaleur dégagée par l'union de $5H^2O$ gaz avec SO^4Cu solide, soit $5 \times Q$.

Et si je peux faire ce raisonnement et introduire ainsi S, à 100°, dans la seconde équation, je suis autorisé à le faire dans la première. L'opération n'est pas absurde; il est seulement matériellement impossible de solidifier l'eau libre à 100°, mais il est licite de considérer un terme S qui exprimerait cette chaleur de solidification mesurée à 100° s'il était possible de faire cette mesure.

Les deux autres objections sont nées des observations que j'ai faites pendant le cours de ce travail :

3° La valeur de la chaleur de solidification S est certainement très mal connue dans beaucoup de cas. J'ai remarqué en effet que pour plusieurs corps la détermination directe de la chaleur de *solidification* fournissait un nombre trop faible parce que ces corps ne prennent pas immédiatement leur état solide définitif; bien qu'il ne reste plus aucune trace de matière à l'état liquide, la solidification n'est pas complète pendant la durée de l'expérience calorimétrique; elle se continue ensuite pendant un temps qui peut être fort long (des journées ou des

semaines, peut-être davantage) sans se traduire par aucun phénomène visible.

M. Berthelot a depuis longtemps appelé l'attention sur ce fait qui me paraît assez général.

Lorsqu'il est très marqué il se traduit par une chaleur spécifique extraordinairement grande du corps solidifié, mais comme il n'y a pas de rapport constant entre les deux chaleurs spécifiques (solide et liquide) on ne s'en aperçoit que lorsque Cs dépasse par exemple la valeur de Cl. Il peut exister, quoique à un moindre degré, dans beaucoup d'autres cas et sans que l'on s'en doute.

Le seul moyen d'éviter cette incertitude serait, comme M. Berthelot l'a conseillé, de mesurer non pas la chaleur de solidification, mais la chaleur de fusion du corps solide et en se servant d'un échantillon solidifié depuis longtemps, ce qu'il est impossible de faire presque toujours, surtout lorsqu'il s'agit de substances qui fondent à des températures basses.

Il résulte de là que la valeur de S n'est jamais bien certaine. Fort heureusement elle n'est jamais bien considérable comparativement à celle de L. Et en fait cette incertitude de mesure n'a pas une très grande importance.

4° Quelle est la signification exacte de ce terme S ?

La valeur, toujours faible relativement à L, de ce terme, varie beaucoup plus que celle de L. Pour la naphtaline elle est de $4^{Cal},5$, tandis que pour P^2 ou S^2, elle atteint seulement $0^{Cal},3$.

Il me paraît probable que cette dernière valeur correspond mieux que l'autre à l'idée que nous nous faisons de la solidification d'un corps liquide. Cette transformation doit correspondre à une quantité d'énergie très petite.

Et si, dans certains cas, la mesure de S donne un nombre assez élevé ($4^{Cal},5$ par exemple), c'est qu'alors le phénomène physique se complique d'une polymérl-

sation. Ceci doit être général, sauf précisément pour les corps comme le soufre ou le phosphore dont les molécules se sont déjà condensées, soit à l'état liquide, soit même à l'état gazeux.

Cette polymérisation peut d'ailleurs être immédiate, et alors on obtient une valeur correcte de S, ou bien progressive et lente, et alors on se trouve en présence de l'incertitude que je viens de signaler.

Dans tous les cas nous n'en connaissons ni le degré ni l'importance, et il en résulte que nous sommes mal fixés sur la signification précise à attribuer au terme S.

Malgré ces quelques incertitudes, je montrerai que la relation

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{L+S+C}{T} = \frac{C}{0} = 30$$

se vérifie d'une manière très satisfaisante.

SUR L'ESSENCE DE « CALAMINTHA NEPETA » DITE « ESSENCE DE MARJOLAINE » DANS LE MIDI DE LA FRANCE;

PAR MM. P. GENVRESSE ET E. CHABLAY

L'essence de Marjolaine a été l'objet d'un grand nombre de travaux, dont les conclusions sont contradictoires. Nous avons été ainsi amenés à en reprendre l'étude. Les essences que nous avons étudiées viennent de chez MM. Schimmel, Roure-Bertrand fils et Tombarel frères. MM. Tombarel en ont même distillé pour nous près d'un kilogramme.

Les essences de MM. Tombarel et Roure-Bertrand nous ont donné les mêmes résultats, les mêmes constituants avec des proportions un peu différentes; il n'en a pas été de même avec celle de M. Schimmel.

Nous avons été ainsi amenés à faire déterminer botaniquement les plantes qui produisaient ces essences. M. Schimmel les avait récoltées lui-même, et, pour lui, il était en présence de l'*Origanum Majorana*. MM. Tombarel nous avaient adressé un échantillon de l'herbe qu'ils avaient distillée et qui venait de Vidauban (Var) où ils ont une usine. Nous avons prié notre collègue de l'École de Médecine, M. Thouvenin, dont la compétence est indiscutée, d'en faire la détermination. Il nous a appris que la plante était une *Calamintha Nepeta* et non un *Origanum;* d'où il suit que l'*essence de Marjolaine du Midi de la France doit s'appeler* ESSENCE DE CALAMINTHA NEPETA. Rien n'a été fait jusqu'à présent sur elle.

Fraîchement distillée, elle se présente sous la forme d'un liquide mobile, incolore, d'une odeur forte spéciale, rappelant au bout de quelque temps celle de la menthe; peu à peu elle jaunit à l'air, devient même brune; elle est neutre. Elle a pour densité à 16° : 0,904; son pouvoir rotatoire $\alpha_0 = 18°39'$ à 15° en solution chloroformique.

Nous en avons entraîné par un courant de vapeur d'eau 900g, qui nous ont donné 840g de produit; il restait dans l'appareil à entraînement 60g d'un corps résineux, soit une proportion de 6,66 pour 100.

L'essence séchée a été ensuite distillée au tube Le Bel et Henninger à quatre boules; nous avons mis à part ce qui passait de 10° en 10° et rectifié avec le même appareil une deuxième fois.

Voici les résultats pour la deuxième distillation :

de 160°	à 165°	7g	soit 12,20 pour 100.
165	170	22	
170	180	14	
180	190	30	
190	200	23	

Peu a passé de 200° à 210° :

de 210°	à 215°	15g	soit 72 pour 100.
215	218	7,3	
218	220	10,4	
220	223	21,7	
223	225	8,7	

Les premières portions contenaient un peu de pinène gauche, celles qui passent de 210° à 220° une cétone nouvelle, à laquelle nous avons donné le nom de *calaminthone*, et les dernières parties de la pulégone.

Pour mettre le pinène en évidence, nous avons fait son nitrosochlorure; comme nous n'en avions pas assez pour le transformer en pinène-nitrobenzylamine, nous avons préparé le nitroso-chlorure de l'essence de térébenthène purifiée; les deux corps fondaient à la même température; nous avons ensuite pilé au mortier ces deux nitrosochlorures et pris le point de fusion du mélange : tout a fondu en même temps et à la même température que précédemment. Ce mode opératoire nous a montré que les deux nitrosochlorures étaient identiques, et partant nous étions sûrs que l'essence de *Calamintha Nepeta* contenait du pinène.

Calaminthone $C^{10}H^{16}O$. — Pour isoler cette cétone à l'état aussi pur que possible, nous avons traité la portion qui distillait de 210° à 220° par le chlorhydrate d'hydroxylamine à la manière ordinaire; nous dissolvons 50g du produit dans 250cm³ d'alcool, 50g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans son poids d'eau chaude; nous mélangeons les deux solutions et nous ajoutons au tout 50g de potasse dans 40g d'eau, et nous agitons. Le mélange, primitivement incolore, devient peu à peu jaune brun. Après refroidissement, nous le versons dans une grande quantité d'eau; au bout de quelques jours, l'oxime cristallise; les cristaux, mélangés d'huile, sont essorés à la trompe, sou-

mis à l'action de la presse entre des feuilles de papier buvard et recristallisés dans l'alcool.

Nous ferons plus tard l'étude de cette oxime. Traitée par l'eau acidulée par l'acide sulfurique à l'ébullition, elle redonne la cétone primitive dont elle est partie, contenant cependant un peu d'azote. Aussi les résultats de son analyse élémentaire ne concordent-ils pas exactement avec la formule $C^{10}H^{16}O$, mais l'analyse des dérivés cristallisés qui en résultent ne laisse aucun doute sur cette formule.

La calaminthone est un liquide incolore, devenant à la longue légèrement jaunâtre; elle bout à 208°-209° sous une pression de 745^{mm}; elle ne se solidifie pas à $-23°$; elle a pour densité à 20°, 0,930; son indice de réfraction à la même température est 1,46, et son pouvoir rotatoire en solution chloroformique à 21°, $\alpha_0 = 11°10'$.

Nous avons pris sa densité de vapeur avec l'appareil de Meyer dans la vapeur de diphénylamine et nous avons trouvé 5,74; sa densité théorique pour la formule $C^{10}H^{16}O$ serait de 5,26.

Voici les nombres qui permettent de la calculer :

Matière : $0^g,2774$,

$v = 56^{cc}$,

$t = 16°$,

$H = 739^{mm}$.

La réfraction moléculaire de ce corps est 45,385; en la calculant d'après les nombres donnés par M. Brühl, en partant de la formule $C^{10}H^{16}O$ pour un oxygène cétonique et une double liaison, on trouverait le nombre 45,56.

Ce corps se combine au brome molécule à molécule, sans dégagement d'acide bromhydrique. On obtient ainsi un liquide plus lourd que l'eau que nous ne sommes point parvenus à faire cristalliser; il ne se combine pas au sulfite acide de sodium.

Calaminthone-oxime $C^{10}H^{16} = AzOH$. — Nous venons de voir comment on la prépare.

Son analyse élémentaire conduit à la formule

$$C^{10}H^{16} = AzOH.$$

	Trouvé		Calculé pour
	1.	2.	$C^{10}H^{17}AzO$.
C pour 100.....	71,6	71,2	71, 8
H pour 100.....	10,3	10,2	10,18

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elle se présente sous la forme de belles aiguilles blanches, soyeuses, friables, fondant à 88°-89°; elle est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Son pouvoir rotatoire en solution chloroformique est $\alpha_0 = -6°7'$.

Nous avons déjà dit comment elle se comporte vis-à-vis de l'acide sulfurique étendu.

Traitée en solution éthérée par un courant d'acide chlorhydrique sec, elle se transforme en produit huileux de couleur rouge qui ne tarde pas à donner des cristaux qui fondent à 165°.

Semi-carbazone $C^{10}H^{16} = Az - AzH - CO - AzH^2$. — On prépare la semi-carbazone à la manière ordinaire : en faisant réagir sur la calaminthone le chlorhydrate de semi-carbazide en présence de l'acétate de sodium; on précipite ensuite par l'eau; au bout de 5 ou 6 jours des cristaux se déposent; on les purifie en les faisant recristalliser dans l'alcool. L'analyse élémentaire nous a donné :

C pour 100... 63,00 H pour 100... 9,57

la théorie exigeait, pour $C^{11}H^{19}Az^3O$,

C pour 100... 63,1 H pour 100... 9,09

Les cristaux sont un peu jaunes; ils fondent à 165°.

Action de l'hydrogène naissant. — La calaminthone, traitée par l'hydrogène naissant, se transforme en menthol. Nous n'avons obtenu qu'une fois un peu de menthol cristallisé fondant à 42°; les autres fois, le produit était liquide, mais il bouillait à 208°. Traité par le mélange chromique à la manière ordinaire, il nous a donné une cétone dont nous avons fait l'oxime. L'analyse de cette dernière conduit à la formule $C^{10}H^{18} = AzOH$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{19}AzO$.
C pour 100.....	70,9	71,006
H pour 100.....	11,35	11,24

et son point de fusion est 58°. Nous étions donc bien en présence de la menthoxime gauche. Pour en être plus sûrs nous avons fait la menthoxime en partant de la menthone gauche; nous avons vu que nos deux oximes avaient même forme cristalline, même point de fusion; nous les avons ensuite pilées au mortier et pris de nouveau le point de fusion du mélange; il n'avait pas changé.

La formule de constitution de la calaminthone se trouve donc en partie déterminée; reste à fixer la position de la double liaison; nous avons essayé de le faire en étudiant ses produits d'oxydation; nous nous proposons d'y revenir.

Nous avons déjà dit que, quand on traite la partie de l'essence de *Calamintha Nepeta* qui bout de 210° à 220° par le chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtenait aussi une huile épaisse. Ce corps bout entre 120° et 130° sous une pression de 10^{mm}. Il contient de l'azote et paraît être un mélange dont nous nous réservons l'étude.

Les dernières portions de l'essence qui passent à la distillation contiennent de la pulégone. En effet, en traitant la partie de l'essence de *Calamintha Nepeta* qui bout de 223° à 225° par le chlorhydrate d'hydroxylamine, nous

avons obtenu, suivant le mode opératoire, soit l'oxime normale qui fond à 118°-120°, soit l'oxime anormale fusible à 157°.

En résumé, nous avons montré que l'essence de Marjolaine du Midi de la France doit s'appeler *essence de Calamintha Nepeta;* et qu'elle contient du pinène, une cétone nouvelle, la calaminthone, et de la pulégone.

DÉTERMINATION DES POINTS D'ÉBULLITION DU CUIVRE ET DU ZINC;

PAR M. FÉRY.

La distillation de ces métaux a été faite au moyen du four électrique de M. Moissan; le métal était contenu dans un creuset cylindrique en charbon ayant 9^{cm} de diamètre sur 9^{cm} de hauteur.

La charge se faisait en plusieurs fois de manière à remplir complètement le creuset, qui pouvait contenir ainsi 6^{kg} à 7^{kg} de métal.

L'intensité du courant a oscillé entre 550 et 600 ampères, sous un potentiel de 80 volts.

La mesure de la température a été faite au moyen de la lunette pyrométrique précédemment décrite (1). Le four était percé, en plus des rainures destinées au passage des deux charbons, d'une ouverture latérale de 3^{cm} de diamètre, permettant de viser à mi-hauteur de la paroi du creuset plein du métal en ébullition; une autre ouverture, pratiquée dans le couvercle du four, livrait passage aux vapeurs métalliques.

Le four de M. Moissan fonctionne, on le sait, à la manière des fours à réverbère; il permet un chauffage plus

(1) *Annales de Physique et de Chimie.*

gradué que celui qui résulterait de l'action directe de l'arc sur le creuset en expérience.

La distillation du zinc se fait très rapidement; en 3 ou 4 minutes la moitié du métal a distillé; il est bon de ne pas pousser l'expérience plus loin, de façon à être sûr que la paroi visée est toujours en contact avec le métal bouillant.

L'expérience peut durer plus longtemps avec le cuivre : il faut 6 à 7 minutes pour distiller 3^{kg} de métal.

La lunette pyrométrique à objectif en fluorine avait été graduée avec soin, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, en visant un four électrique à résistance de platine dont la température était connue par un couple Le Châtelier.

Voici la concordance des indications du couple et de la lunette dans ces conditions, et en admettant pour cette dernière la formule de Stéfan avec le coefficient 7,66,

$$\delta = 7{,}66\,T^4 \times 10^{-12}.$$

Déviation δ du galvanomètre mesurant le rayonnement.	Température indiquée par le couple.	Température d'après la loi de Stéfan.	Différence en degrés.	Erreur pour 100.
mm	°	°	°	
11	844	860	+16	1,85
14	914	925	+11	0,84
17,7	990	990	0	0
21,5	1054	1060	+ 6	0,60
26,0	1120	1120	0	0
32,2	1192	1190	— 2	0,17
38,7	1260	1250	—10	0,80
45,7	1328	1320	— 8	0,60
52,5	1385	1380	— 5	0,36
62,2	1458	1450	— 8	0,50

On voit que, à part la première mesure faite à basse température et où l'on n'a pas de précision dans les lectures, l'erreur reste inférieure à 1 pour 100.

Comme cette formule extrapolée jusqu'à 3000° indique des déviations qui sortiraient de l'échelle du galvanomètre,

on a réduit les indications en munissant la lunette d'un diaphragme plus petit que celui qui a servi à l'étalonnage. Les indications sont évidemment réduites dans le rapport des surfaces de ces deux diaphragmes.

L'expérience a indiqué 1040°. Comme point d'ébullition du zinc, cette valeur est trop élevée de 100° environ; cette erreur peut provenir de la sortie de vapeurs surchauffées par l'orifice de visée.

Le cuivre a fourni le nombre 2100°; pour se mettre à l'abri des vapeurs il suffit d'arrêter le courant électrique. Les fumées qui obstruent l'orifice se dissipent, et, pendant quelques instants, le métal continue à bouillir; la déviation augmente d'abord, puis reste constante quelque temps et décroît ensuite lentement.

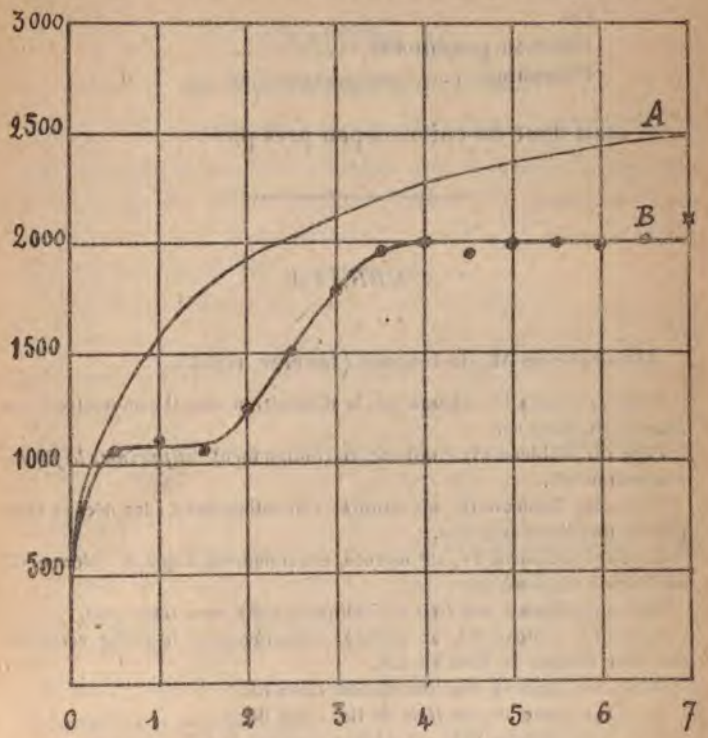
Les résultats les plus intéressants ont été donnés par le laiton, dont on a pu faire une véritable distillation fractionnée.

Voici les températures relevées toutes les demi-minutes pendant la durée de la distillation de cet alliage qui renfermait 37 pour 100 de zinc.

La troisième colonne (moyenne de 5 déterminations concordantes) donne la température qu'aurait atteinte le creuset vide au bout du même temps.

Durée de l'expérience.	Température du creuset plein de laiton.	Température du creuset vide.
mm	°	°
0	20	20
0,5	1030	1220
1,5	1100	1560
2	1030	1800
2,5	1220	1920
3	1500	2020
3,5	1790	2120
4	1980	2200
4,5	2000	2280
5	1930	2320
5,5	2000	2360
6	1990	2400
6.5	2000	2460
7 courant supprimé.	2100	2500

Les courbes de la figure 1 traduisent graphiquement ces résultats; l'allure du four vide (courbe A) est très régulière; ceci permet, en employant un courant constant et en faisant varier la durée de la chauffe, d'obtenir les tem-



pératures bien déterminées nécessaires pour la réalisation des diverses réactions chimiques qu'on se propose de produire.

La courbe B montre nettement le moment où tout le zinc de l'alliage a été volatilisé; ceci a eu lieu en 1 minute 45 secondes; à ce moment la courbe se redresse pour rester à nouveau constante pendant toute la distillation du cuivre. Le dernier point obtenu en supprimant le courant montre l'influence absorbante des fumées.

Le cuivre qui restait dans le creuset après cette expérience a fourni à l'analyse comme impuretés :

Zinc	Traces
Fer	»
Ca	»
Charbon graphitoïde	»
Phosphore	o

C'était donc du cuivre à peu près pur.

ERRATA.

Mémoire de M. de Coppet (février 1903).

Page 126, dans le schéma de la disposition des thermomètres, *au lieu de* 26, *lisez* 25.

Page 161, Tableau II, 2e minute, refroidissement : *supprimez la flèche entre* 62 *et* 1/10.

Page 163, Tableau II, 20e minute, refroidissement : les flèches sont placées une ligne trop bas.

Page 173, Tableau IV, 15e minute, échauffement, ligne *a*, colonne C, *au lieu de* 14, *lisez* 12.

Page 177, ligne 3, *au lieu de* italiques, *lisez* caractères gras.

Page 180, Tableau VI, 2e minute, échauffement : la flèche verticale doit être dirigée de haut en bas.

Page 188, ligne 14, *au lieu de* B*d*, *lisez* B*b*.

Page 191, ligne 16, *au lieu de* Bc, *lisez* B*b*.

Page 192, Tableau VII, 12e minute, *au lieu de* C*d*, *lisez* C*b*.

Page 195, 3e alinéa, il est dit que les désignations des thermomètres qui, au moment des croisements, marchaient le plus lentement sont imprimées, dans le Tableau VIII, en italique. Par suite d'une erreur typographique ces distinctions n'ont pas été faites.

Page 202, ligne 27, *au lieu de* 3, *lisez* 2.

Page 204, ligne 17, *au lieu de* courbes, *lisez* couches.

Page 205, ligne 3, *au lieu de* 4,626, *lisez* 4,026.

Page 206, ligne 19, *au lieu de* 4,004, *lisez* 4,000.

Page 208, ligne 22, *au lieu de* comme, *lisez* connu.

Page 210, Tableau XI, dernière ligne, colonne D*a*, *au lieu de* 7,87, *lisez* 9,81.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

RECOMBINAISON ET MOBILITÉS DES IONS DANS LES GAZ;

PAR M. P. LANGEVIN.

CHAPITRE III.

LA RECOMBINAISON DES IONS.

43 (1). LE COEFFICIENT DE RECOMBINAISON. — Nous avons vu comment la propriété acquise par le gaz de provoquer la décharge des corps électrisés, grâce à la présence d'ions parmi ses molécules, disparaît peu à peu par recombinaison des ions de signes contraires.

Une loi simple se présente immédiatement comme probable pour ce phénomène, par analogie avec la loi d'action de masse de Guldberg et Waage : si, dans un milieu liquide ou gazeux, deux espèces chimiques A et B réagissent l'une sur l'autre *molécule à molécule*, la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations C_A et C_B (masses de A et B présentes par unité de volume).

De même, pour nos ions, que nous savons porter, quel que soit leur signe, la même charge électrique en valeur absolue, la recombinaison ne fera intervenir qu'une molécule de chaque espèce, un ion positif pour un ion négatif, et la vitesse de recombinaison devra être proportionnelle au produit des concentrations, ou des quantités d'électricité p et n portées par les ions positifs et négatifs dans l'unité de volume du gaz.

Si la variation de ces *densités électriques* p et n n'est due qu'à la recombinaison, celle-ci fera disparaître par unité de temps des quantités égales d'électricité positive et négative, et l'on aura

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha pn. \qquad (1)$$

(1) Les numéros des paragraphes font suite aux numéros de la première Partie parue dans les *Annales de Chimie* (mars 1903).

Nous appellerons α le *coefficient de recombinaison.*

Cette loi fut admise dès leur premier Mémoire par J.-J. Thomson et Rutherford, puis vérifiée expérimentalement par Rutherford, mais seulement dans le cas où, le gaz n'étant soumis à aucun champ électrique après l'ionisation, *chaque élément de volume a une charge totale nulle, c'est-à-dire contient des nombres égaux d'ions des deux signes, des quantités égales d'électricités positive et négative* $p = n$. Dans ce cas,

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2. \tag{2}$$

Rutherford employa deux méthodes différentes qui furent reprises depuis dans le but d'obtenir la valeur absolue de α, l'une par Townsend à propos de ses expériences de diffusion, et l'autre tout récemment par M. Mc Clung.

44. Première méthode de Rutherford (1). — Le gaz ionisé par les rayons de Röntgen circule ensuite avec une vitesse connue dans un tube métallique et, après avoir parcouru un chemin variable, pénètre dans le champ créé entre le tube et une électrode centrale isolée qui recueille les charges d'un signe restées libres dans le gaz.

Si le tube est assez large pour que la perte d'ions due à la diffusion vers les parois soit petite par rapport à la perte par recombinaison, la comparaison des quantités recueillies après différents parcours du gaz permettra de calculer le coefficient α.

Cette méthode, employée d'abord par M. Rutherford pour vérifier la loi représentée par l'équation (2), n° 43, a été appliquée de la manière suivante par M. Townsend (2) à la détermination de α en valeur absolue.

Dans l'appareil de la figure 8, les tubes métalliques étroits T_1 et T_2 sont enlevés, de sorte que le gaz ionisé en W_1 traverse une région de champ nul, sans diffusion

(1) E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLIV, 1897, p. 429.
(2) J.-S. Townsend, *Phil. Trans.*, t. CXCIII, 1899, p. 129.

notable vers les parois, avant d'atteindre la toile métallique M_1 limitant le champ créé entre le tube A_1 et l'électrode E_1. Cette électrode recueille, si son potentiel est assez différent de celui de A_1, la presque totalité des charges d'un signe libres dans le gaz au moment où il traverse M_1. La déviation de l'électromètre relié à E_1 donne la quantité I_1 recueillie par E_1 pendant l'unité de temps.

Si n_1 représente la densité des charges libres dans le gaz qui traverse M_1, et V le volume qui passe par unité de temps, on a

$$n_1 V = I_1.$$

Dans le tube A_2, le chemin parcouru entre W_2 et la toile métallique M_2 est beaucoup plus petit, et si l'ionisation initiale est la même, E_2 recueille $I_2 = n_2 V$ supérieur à I_1. Si T est le temps connu mis par le gaz pour parcourir la différence des chemins, la recombinaison totale pendant le temps T fait disparaître $n_2 - n_1$ par unité de volume.

Or

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2,$$

$$\frac{dn}{n^2} = -\alpha\, dt, \qquad \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} = \alpha T,$$

d'où α.

M. Townsend a obtenu ainsi, dans les gaz secs sous la pression atmosphérique, les valeurs indiquées par le Tableau suivant en unités électrostatiques C. G. S. :

Gaz.	α.
Air	3380
Gaz carbonique	3520
Hydrogène	3020

45. Seconde méthode de Rutherford. — Des rayons de Röntgen, d'intensité aussi constante que possible, ionisent le gaz placé entre deux lames métalliques parallèles. Soit q la quantité d'électricité d'un signe qu'ils

libèrent dans le gaz par unité de volume et par unité de temps.

Si aucun champ n'existe entre les lames, un régime permanent s'établira dans lequel la perte par recombinaison compensera exactement la production q. Si n_0 est la densité des charges dans le gaz, on aura

$$q = \alpha n_0^2,$$

α se déduira de la mesure de q et de n_0.

Pour mesurer q, établissons pendant le passage de la radiation un champ suffisant pour recueillir sensiblement la totalité des ions libérés.

L'intensité du courant qui traverse le gaz est alors, si V est le volume de celui-ci et si l'on suppose l'ionisation uniforme,

$$I = qV.$$

Pour déterminer n_0, il suffit de laisser le régime permanent s'établir, de supprimer la radiation et d'établir immédiatement un champ assez intense pour recueillir la presque totalité des ions présents. Si Q est la quantité d'électricité fournie par le gaz,

$$Q = n_0 V.$$

M. Mc Clung (1) a pu tenir compte des variations dans l'intensité d'ionisation dues à la variation de distance au tube producteur de rayons de Röntgen. Ses résultats relatifs à la valeur absolue de α concordent avec ceux de M. Townsend. Il a pu opérer dans l'air sous des pressions variant de 0,125 à 3 atmosphères, et conclut, dans ces limites, à l'invariabilité du coefficient α. Je discuterai plus loin ce résultat (n° 64).

Pour vérifier la loi de recombinaison, il suffit de modifier la mesure de n_0, en créant le champ un temps t seu-

(1) Mc Clung, *Phil. Mag.*, t. V, mars 1903, p. 283.

lement après la suppression de la radiation. Le choc d'un pendule contre un premier levier supprime la radiation en coupant le courant dans le primaire de la bobine, puis son choc contre un second levier placé à distance variable du premier établit le champ qui permet de recueillir les ions présents dans le gaz après un temps t. Si n est alors la densité des charges portées par les ions, on doit avoir

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha t.$$

La variation expérimentale de n avec t est bien conforme à celle qu'indique cette formule.

Les méthodes précédentes ne vérifient la loi de recombinaison que dans le cas spécial où $p = n$. De plus, elles sont soumises aux difficultés suivantes :

L'intensité des rayons de Röntgen qu'émet un tube de Crookes varie notablement à très courts intervalles, d'autant plus que le tube est plus *dur*. Il est nécessaire de croiser les mesures, et les chiffres obtenus sont des moyennes entre des résultats assez divergents.

Il est impossible, d'autre part, de connaître d'une manière exacte la répartition de l'ionisation et de l'effet produit par les rayons secondaires émis sous l'action des rayons de Röntgen par les lames métalliques ou par le gaz lui-même. Cette difficulté est plus importante pour la seconde méthode que pour la première.

La diffusion vers les lames doit, dans cette seconde méthode, jouer un rôle dont il est également difficile de tenir compte.

Signification théorique de la loi de recombinaison.

Avant d'exposer la méthode expérimentale qui m'a permis de vérifier en même temps la loi de recombinaison sous sa forme la plus générale, et la loi de mobilité pour

les ions des deux signes, dans des conditions qui suppriment complètement les difficultés signalées plus haut, je vais analyser d'une manière plus précise la signification de la loi de recombinaison. Cette analyse nous conduira à une confirmation nouvelle de la théorie des ions, confirmation que la méthode expérimentale employée fournit directement.

46. Nombre des collisions. — Je vais définir tout d'abord ce que j'appellerai *nombre des collisions entre des ions de signes contraires,* dues à l'attraction de leurs charges opposées.

Nous avons déjà vu que, dans les conditions expérimentales ordinaires, le nombre des ions présents par centimètre cube ne dépasse jamais 10^6 à 10^7, de sorte que la distance moyenne de deux ions de signes contraires est de l'ordre de 10^{-2} centimètres : distance énorme aux pressions ordinaires par rapport à la distance moyenne des molécules et au libre parcours d'un ion ($\lambda = \frac{1}{2} \times 10^{-5}$ environ) (n° 18). A cette distance moyenne, 10^{-2} centimètres, le champ $\frac{e}{r^2}$ produit par un ion est extrêmement faible (n° 12) :

$$\frac{e}{r^2} = \frac{7 \times 10^{-10}}{10^8} = 7 \times 10^{-6} \text{ unités C.G.S.},$$

de sorte que l'action de deux ions voisins ne pourra modifier appréciablement leur trajectoire relative que s'ils sont à distance beaucoup plus petite que leur distance moyenne. Si maintenant deux ions de signes contraires se trouvent à distance assez faible pour que leur attraction tende à les recombiner, la probabilité est *extrêmement petite* pour qu'un troisième ion de signe quelconque se trouve aussi placé à petite distance : de même, en théorie cinétique des gaz, on néglige à bon droit les collisions auxquelles participent à la fois plus de deux molécules.

Si, par exemple, nous décrivons autour de chaque ion négatif une surface fermée S dont la plus grande dimension soit au plus de l'ordre du dixième de la distance moyenne des ions, un calcul simple de probabilité montre qu'on est en droit de négliger les cas où trois ions à la fois se trouveraient placés à l'intérieur d'une semblable surface.

Ceci posé, je vais montrer comment le nombre des ions positifs qui, dans le temps dt, pénètrent à l'intérieur de toutes ces surfaces, grâce à l'attraction des ions négatifs intérieurs, *est indépendant des surfaces* S *et du champ électrique* existant dans le gaz sous l'action des conducteurs voisins. *Ce nombre définira les collisions produites pendant le temps dt entre des ions de signes contraires.*

La plus grande dimension de ces surfaces S, petite par rapport à la distance moyenne des ions, reste très grande par rapport au chemin moyen d'un ion, de sorte que deux ions de signes contraires en présence, l'un négatif au centre, l'autre positif au voisinage immédiat de la surface S, se meuvent sous l'influence de leur attraction mutuelle en suivant la même loi de mobilité, et avec les mêmes coefficients k_1 et k_2 que sous l'action du champ extérieur X, dû aux charges présentes sur les conducteurs voisins et aux autres ions de la masse du gaz.

Soient, dans une petite région du volume occupé par le gaz ionisé, N et P les nombres d'ions négatifs et positifs par unité de volume. Dans l'élément de volume dv, le nombre des ions négatifs, et par suite des surfaces S, est $N\,dv$.

Supposons chacune de ces surfaces S invariablement liée à l'ion négatif qu'elle renferme et cherchons dans combien d'entre elles, pendant le temps dt, un ion positif pénétrera en traversant un élément déterminé dS.

Ce nombre dépend seulement de la *vitesse relative* de

l'ion négatif central et d'un ion positif supposé placé au voisinage immédiat de dS. En dehors de leur attraction mutuelle, ces deux ions sont soumis à l'action du champ extérieur dû aux charges présentes sur les conducteurs voisins et aux autres ions de la masse du gaz. Désignons par X_2 la valeur de ce champ au point où se trouve un ion négatif, par X_1 sa valeur au point voisin de l'élément dS correspondant où se trouve l'ion positif, et par r la distance des deux ions. La vitesse de l'ion négatif est égale à la somme géométrique :

$$V_2 = -k_2\left(\overline{X_2} + \frac{\bar{e}}{r^2}\right),$$

et celle de l'ion positif :

$$V_1 = k_1\left(\overline{X_1} + \frac{\bar{e}}{r^2}\right).$$

D'où, pour la vitesse relative,

$$V = V_1 - V_2 = k_2\overline{X_2} + k_1\overline{X_1} + (k_1 + k_2)\frac{\bar{e}}{r^2}.$$

Les ions positifs qui, pendant le temps dt, passeront à travers l'élément dS, sont contenus dans un cylindre ayant pour base dS et ayant ses génératrices de longueur $V\,dt$ parallèles à V. Si V_n est la projection de V sur la normale à dS, le volume de ce cylindre est

$$V_n\,dS\,dt;$$

c'est le flux à travers dS du vecteur V.

Pour toutes les surfaces en nombre $N\,d\nu$, le volume total des cylindres analogues est

$$\sum V_n\,dS\,dt,$$

et le nombre cherché est celui des ions positifs contenus dans ce volume :

$$P\sum V_n\,dS\,dt.$$

En intégrant sur toute l'étendue de la surface fermée S, nous aurons le nombre des ions positifs qui, dans le temps dt, pénètrent dans l'ensemble des surfaces S. On obtient ainsi

$$P\,dt\sum\int_S V_n\,dS = P\,dt\sum\left[k_2\int(X_2)_n\,dS + k_1\int(X_1)_n\,dS + (k_1+k_2)\int\left(\frac{e}{r^2}\right)_n dS\right].$$

Pour chaque surface, la première intégrale du second membre est nulle, puisque X_2 est une constante; la deuxième l'est également d'après le théorème de Gauss, puisque le champ X_1 n'est créé par aucune charge intérieure à S; enfin la dernière, d'après le même théorème, a la valeur constante $4\pi e$.

L'expression devient

$$P\,dt\sum 4\pi(k_1+k_2)e = 4\pi(k_1+k_2)NP\,e\,dt\,dv,$$

le nombre des termes égaux sous le signe $\sum$ étant $N\,dv$. D'où pour le résultat final, par unité de volume,

$$4\pi(k_1+k_2)NP\,e\,dt.$$

Ce nombre est indépendant des surfaces S *et du champ extérieur* X. Il représente ce que nous appellerons le *nombre des collisions entre des ions de signes contraires par unité de volume et pendant le temps dt.*

Si aucune attraction n'existait entre les ions, le nombre des collisions serait *considérablement* moindre. Pour avoir une idée de la valeur qu'il atteindrait, admettons (n° 18) pour les ions de chaque signe un rayon *triple* de celui des molécules du gaz, ce qui, dans le cas de l'air, conduit, pour la somme des rayons de deux ions de signes contraires, à la valeur $S = 10^{-7}$ environ. Si la masse de chaque ion est de l'ordre de dix fois celle d'une molécule, la vitesse moyenne d'agitation d'un ion est environ le tiers

de celle d'une molécule, c'est-à-dire $u = 1,5 \times 10^4$ pour l'oxygène à la température ordinaire. Le volume dans lequel se trouvent les ions positifs qu'un ion négatif peut rencontrer pendant l'unité de temps est celui d'un cylindre circulaire de rayon S et de longueur égale à la vitesse relative moyenne $u\sqrt{2}$ des ions de signes contraires. Le volume total pour les N ions négatifs est

$$\pi S^2 u \sqrt{2} N,$$

et pour les ions positifs rencontrés pendant le temps dt :

$$\pi S^2 u \sqrt{2} NP\, dt.$$

Les deux coefficients, $4\pi(k_1 + k_2)e$ et $\pi S^2 u\sqrt{2}$, ont, en tenant compte des chiffres adoptés, les valeurs respectives :

$$0,75 \times 10^{-5} \quad \text{et} \quad 0,75 \times 10^{-9}.$$

Les collisions dues à l'attraction mutuelle se trouvent donc ici 10 000 fois plus nombreuses que celles qui se produiraient en l'absence d'attraction. On peut affirmer que la recombinaison est due à l'attraction des ions de signes contraires.

47. Coefficient de recombinaison. — Si chaque collision était suivie d'une recombinaison, comme les ions positifs entrant en collision portent la charge e, la quantité d'électricité recombinée par unité de volume serait

$$4\pi(k_1 + k_2) PNe^2 dt = 4\pi(k_1 + k_2) pn\, dt;$$

p et n étant, comme précédemment, les densités des deux électricités, elles sont liées à P et N par les relations

$$p = Pe, \qquad n = Ne,$$

et l'on aurait pour la loi de recombinaison

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -4\pi(k_1 + k_2) pn.$$

Mais la recombinaison ne se produira pas d'une manière nécessaire: au moment où les ions seront assez voisins pour n'avoir plus entre eux de molécules du gaz, leur énergie cinétique relative initiale, augmentée de celle qui provient de leur attraction mutuelle, pourra être assez grande pour que les deux ions se séparent de nouveau après avoir gravité l'un autour de l'autre. Une fraction ε seulement, *toujours inférieure à l'unité,* du nombre des collisions, se trouvera suivie de recombinaison, de sorte que l'on aura

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -4\pi(k_1 + k_2)\varepsilon p n.$$

Nous retrouvons ainsi la loi primitivement admise pour la recombinaison avec la relation

$$\alpha = 4\pi(k_1 + k_2)\varepsilon, \qquad \varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}.$$

Or, la méthode expérimentale que je vais exposer permet de mesurer directement ce rapport $\frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$, *dans des conditions extrêmement variées. Si la loi de recombinaison et la loi de mobilité sont exactes, l'expérience doit, pour un gaz donné, dans des conditions données de température et de pression, fournir pour ce rapport une valeur constante, indépendante du champ extérieur et de l'intensité de l'ionisation.*

De plus, d'après les considérations théoriques qui précèdent, *la valeur de ce nombre* ε, *rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre des ions de signes contraires, doit toujours rester inférieure à l'unité.* Enfin, la probabilité pour que la recombinaison ait lieu au moment d'une collision est d'autant plus grande que la vitesse d'agitation u des ions est plus faible, et que leur chemin moyen λ entre leurs chocs contre les molécules est également plus faible. De sorte que ε doit varier

en sens inverse du produit λu auquel est proportionnelle la mobilité k des ions. Donc notre rapport ε doit tendre vers l'unité quand les mobilités k_1 et k_2 diminuent. Nous allons voir toutes ces prévisions vérifiées entièrement par les faits.

Vérifications expérimentales.

48. Principe de la méthode expérimentale. — Étudions la manière dont varie avec l'intensité du champ la quantité d'électricité recueillie dans un champ uniforme par une lame métallique AB (*fig.* 15), munie d'un anneau

Fig. 15.

de garde et placée en face d'une lame d'aluminium parallèle CD, après passage dans le gaz situé entre ces lames des rayons de Röntgen provenant d'une *seule décharge* d'une bobine dans un tube de Crookes. La durée d'émission des rayons est extrêmement courte et, d'après M. Brunhes (1), de l'ordre de 10^{-4} secondes. Joints aux rayons secondaires qu'ils produisent sur CD et, AB, ces rayons de Röntgen, pendant la durée très courte de leur passage, ionisent le gaz et y libèrent, par unité de surface des lames, des quantités égales Q_0 d'électricité positive et négative.

(1) B. Brunhes, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1007.

Si le champ H existe entre AB et CD, AB étant chargée négativement, par exemple, les ions positifs vont, aussitôt après le passage de la radiation, se mouvoir vers AB avec la vitesse $k_1 H$ et filtrer au travers des ions négatifs qui se meuvent vers CD avec la vitesse $k_2 H$. Dans la région de plus en plus étroite occupée à la fois par les ions des deux signes, une recombinaison partielle aura lieu, d'autant plus importante au total que le champ sera moins intense, c'est-à-dire que la durée de la filtration sera plus longue. La lame AB, quand tous les ions positifs lui seront arrivés, aura donc recueilli par unité de surface des lames une quantité d'électricité Q, inférieure à Q_0 et tendant vers cette valeur à mesure que le champ augmente.

Dans le cas où Q_0 est assez faible pour que la présence des charges en mouvement dans le gaz ne modifie pas sensiblement le champ H (nous verrons plus loin quelle est l'influence de cette modification), j'ai pu calculer Q et montrer que *cette quantité ne dépend pas, pour une même valeur de* Q_0, *de la répartition des ions dans l'intervalle des lames.*

49. Calcul de Q. — Soient d la distance des lames, $p_0 = n_0$ les densités égales d'électricité positive et négative libérées brusquement par la radiation dans la couche de gaz située à la distance z de la lame AB. Si la source de la radiation est à distance suffisante de CD par rapport au diamètre de AB, p_0 ne dépendra que de z, d'une manière variable avec la répartition de l'*ionisation* et l'importance relative des rayons primaires et secondaires. On aura

$$Q_0 = \int_0^d p_0 \, dz.$$

L'instant du passage de la radiation étant choisi comme origine des temps, les densités p et n à l'instant t seront des fonctions de z et de t, prenant pour $t = 0$ les valeurs

égales p_0 et n_0. La discontinuité introduite par les lames AB et CD peut être représentée en supposant la fonction $p_0 = n_0$ nulle pour les valeurs de z comprises entre $-\infty$ et o et entre d et $+\infty$, de sorte que la fonction

$$q = \int_{-\infty}^{z} p_0 \, dz$$

se trouve définie pour toutes les valeurs de z. On peut supposer que le champ H s'étend depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$.

Au bout d'un temps

$$t > \frac{d}{(k_1 + k_2)\,\mathrm{H}},$$

les deux couches d'épaisseur constante d, $A_1B_1C_1D_1$ et $A_2B_2C_2D_2$ (*fig.* 15) où seront contenues les charges positives et négatives, ayant filtré entièrement l'une au travers de l'autre, aucune recombinaison ne pourra plus avoir lieu, et la quantité cherchée Q sera la quantité contenue dans chacune de ces couches par unité de surface des lames.

Il est facile de former les équations aux dérivées partielles auxquelles satisfont les fonctions p et n. Considérons à l'instant t une tranche MNM'N' d'épaisseur dz. La densité des ions positifs sur MN est p et, sur M'N', $p + \frac{\partial p}{\partial z} dz$. Tous les ions positifs se mouvant vers AB avec la vitesse k_1 H, la quantité d'électricité de ce signe qui, pendant le temps dt, pénètre dans la tranche, à travers l'unité de surface de MN, est

$$k_1 \mathrm{H} p \, dt,$$

et la quantité qui en sort, par unité de surface de M'N', est

$$k_1 \left(\mathrm{H} p + \frac{\partial \mathrm{H} p}{\partial z} dz \right) dt.$$

L'accroissement de la quantité contenue dans la tranche

résultant de ce mouvement est donc

$$-k_1 \frac{\partial \mathrm{H} p}{\partial z} dz\, dt,$$

et celui qui résulte de la recombinaison est

$$-\alpha p n\, dz\, dt.$$

L'accroissement total dans la tranche est aussi $\frac{\partial p}{\partial t} dz\, dt$; donc, H étant supposé uniforme,

$$\frac{\partial p}{\partial t} + k_1 \mathrm{H} \frac{\partial p}{\partial z} = -\alpha p n. \tag{1}$$

On obtiendra de même pour les ions négatifs, mobiles en sens inverse,

$$\frac{\partial n}{\partial t} - k_2 \mathrm{H} \frac{\partial n}{\partial z} = -\alpha p n. \tag{2}$$

Pour intégrer ces équations, changeons de variables en posant

$$x = z - k_1 \mathrm{H} t, \qquad y = z + k_2 \mathrm{H} t.$$

Il vient

$$\frac{\partial p}{\partial t} + k_1 \mathrm{H} \frac{\partial p}{\partial z} = (k_1 + k_2) \mathrm{H} \frac{\partial p}{\partial y} = -\alpha p n,$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - k_2 \mathrm{H} \frac{\partial n}{\partial z} = -(k_1 + k_2) \mathrm{H} \frac{\partial n}{\partial x} = -\alpha p n.$$

Posant

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}, \qquad \sigma = \frac{\mathrm{H}}{4\pi},$$

σ représentant par suite la densité électrique nécessaire sur les lames AB et CD pour créer le champ H, il vient

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{\varepsilon}{\sigma} p n, \qquad \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\varepsilon}{\sigma} p n.$$

Si l'on pose

$$p = -\frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\partial \log \varphi}{\partial x}, \qquad n = \frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\partial \log \varphi}{\partial y},$$

la fonction φ satisfait à l'équation

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \, \partial y} = 0,$$

dont l'intégrale générale est

$$\varphi = F_1(x) + F_2(y),$$

F_1 et F_2 étant deux fonctions arbitraires. On en déduit

$$p = -\frac{\sigma F_1'(x)}{\varepsilon[F_1(x) + F_2(y)]}, \qquad n = \frac{\sigma F_2'(y)}{\varepsilon[F_1(x) + F_2(y)]}.$$

Pour $t = 0$, x et y deviennent égaux à z, p et n se réduisent à $p_0 = n_0 = \frac{dq}{dz}$; donc

$$\frac{dq}{dz} = -\frac{\sigma F_1'(z)}{\varepsilon[F_1(z) + F_2(z)]} = +\frac{\sigma F_2'(z)}{\varepsilon[F_1(z) + F_2(z)]}.$$

D'où, par soustraction des deux dernières fractions,

$$F_1'(z) + F_2'(z) = 0, \qquad F_1 + F_2 = C,$$

puis

$$F_2'(z) = \frac{\varepsilon}{\sigma} C \frac{dq}{dz}, \qquad F_2 = \frac{\varepsilon C}{\sigma} q,$$

et

$$F_1 = C\left(1 - \frac{\varepsilon}{\sigma} q\right);$$

d'où, en portant dans l'expression de n,

$$n = \frac{q'(y)}{1 + \frac{\varepsilon}{\sigma}[q(y) - q(x)]}.$$

Or $q'(y) = p_0(y)$ n'est différent de zéro, d'après la définition de p_0, que pour

$$0 < y < d,$$

et, si l'on suppose la filtration terminée, c'est-à-dire

$$(k_1 + k_2) H t > d,$$

on a, pour les valeurs de p comprises entre o et d,

$$x = y - (k_1 + k_2)\,\mathrm{H}\,t < o.$$

Donc $q(x)$ est nul lorsque $q'(y)$ n'est pas nul. On aura donc, dans ces conditions,

$$n = \frac{q'(y)}{1 + \frac{\varepsilon}{\sigma} q(y)},$$

et, pour la quantité totale Q présente dans la couche qui contient les ions négatifs après filtration complète,

$$\mathrm{Q} = \int_0^d n\,dy = \int_0^{\mathrm{Q}_0} \frac{dq}{1 + \frac{\varepsilon}{\sigma} q} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \log\left(1 + \frac{\varepsilon \mathrm{Q}_0}{\sigma}\right)$$

ou

$$\frac{\varepsilon \mathrm{Q}}{\sigma} = \log\left(1 + \frac{\varepsilon \mathrm{Q}_0}{\sigma}\right). \tag{3}$$

Cette relation très simple entre la quantité recueillie Q et le champ $\mathrm{H} = 4\pi\sigma$ montre que Q *est indépendante de la manière dont la quantité libérée* Q_0 *est distribuée dans l'intervalle des lames* et se prête à une vérification expérimentale immédiate qui fournit la valeur du rapport

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)},$$

dont j'ai indiqué plus haut la signification théorique.

Le résultat précédent se vérifie immédiatement dans le cas où l'ionisation initiale est uniforme et localisée dans une couche parallèle aux lames et d'épaisseur a, de sorte que

$$a p_0 = \mathrm{Q}_0.$$

Pendant la filtration, la densité p reste uniforme dans la région commune aux deux couches occupées par les

ions positifs et les ions négatifs, et satisfait à la relation

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha p^2,$$

$$p = \frac{p_0}{1 + p_0 \alpha t}.$$

Pendant le temps dt, l'épaisseur de cette région commune diminue de $(k_1 + k_2)\mathrm{H}\,dt$, et la quantité d'électricité de chaque signe qui en est extraite est donc

$$dq = (k_1 + k_2)\mathrm{H}\frac{p_0\,dt}{1 + p_0\alpha t} = \frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{p_0\alpha\,dt}{1 + p_0\alpha t}.$$

La filtration étant terminée au bout du temps

$$\mathrm{T} = \frac{a}{(k_1 + k_2)\mathrm{H}} = \frac{a\varepsilon}{\alpha\sigma},$$

on aura

$$\mathrm{Q} = \int_0^{\mathrm{T}} \frac{\sigma}{\varepsilon}\frac{p_0\alpha\,dt}{1 + p_0\alpha t} = \frac{\sigma}{\varepsilon}\log\left(1 + \frac{\varepsilon \mathrm{Q}_0}{\sigma}\right).$$

Nous retrouvons ainsi, dans un cas particulier, la relation générale démontrée plus haut. Il est facile ici de concevoir pourquoi l'épaisseur a ne figure pas dans l'expression de Q : pour une même valeur Q_0 la densité des ions est d'autant plus grande que a est plus petit; il en est de même de la perte par recombinaison en un temps donné, mais la durée de la filtration et, par suite, de la recombinaison est en même temps plus faible, de sorte qu'au total la perte par recombinaison, et, par suite, *la quantité recueillie* Q, *est indépendante de a*, et, d'une manière plus générale, *de la répartition de* Q_0 *dans l'intervalle des lames.*

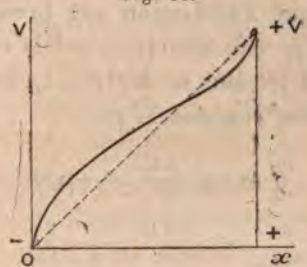
On élimine ainsi une incertitude extrêmement gênante dans les mesures relatives à l'ionisation : j'ai pu effectivement passer d'une ionisation sensiblement uniforme dans le cas où la lame AB est d'aluminium (rayons secondaires faibles et peu absorbables) et la distance d petite (1^{cm}) au cas d'une ionisation très hétérogène, lorsque la

lame AB est de plomb et l'ionisation presque entièrement localisée au voisinage immédiat de cette lame, grâce aux rayons secondaires intenses qu'elle émet, la distance d étant grande (4^{cm}), sans que la valeur obtenue pour ε subisse de variation sensible.

50. Modification du champ par les ions. — Si l'on établit entre deux lames parallèles AB et CD une différence de potentiel V pour recueillir les charges libérées dans l'intervalle des lames par une cause d'ionisation quelconque, le champ, uniforme en l'absence des ions, se trouve modifié par l'accumulation des charges d'un même signe au voisinage de celle des lames vers laquelle elles se déplacent.

Ce phénomène a été étudié expérimentalement par C.-D. Child et par J. Zeleny dans le cas où des rayons de Röntgen d'intensité constante agissent entre les lames. Un

Fig. 16.



régime permanent s'établit dans lequel le champ, grâce à l'accumulation des charges, est plus intense au voisinage immédiat des lames qu'au milieu de l'intervalle. En raison de la différence des mobilités, plus grande pour les ions négatifs que pour les positifs, ces derniers s'accumulent en plus grand nombre que les premiers. De sorte que le champ est plus intense au voisinage de la cathode (lame chargée négativement) vers laquelle se dirigent les ions positifs qu'au voisinage de l'anode. La courbe de répartition du potentiel (*fig.* 16) déterminée expérimentalement par la

méthode du jet de mercure, par exemple, s'écarte d'autant plus d'une ligne droite (champ uniforme) que l'ionisation est plus intense et la différence de potentiel plus faible.

M. Rutherford a fait une étude analogue dans le cas d'ionisation due aux sels d'uranium.

L'étude théorique de ce phénomène a été donnée par le professeur J.-J. Thomson (1) d'une manière complète dans le cas du régime permanent qui s'établit quand une cause d'ionisation constante agit uniformément dans l'intervalle des lames. L'accroissement notable du champ au voisinage de la cathode y est rapproché du fait observé dans le cas des tubes à vide où la chute de potentiel est localisée presque entièrement au voisinage immédiat de la cathode à cause de la mobilité considérable des ions négatifs qui, dans ce cas, sont constitués par les corpuscules eux-mêmes.

Des modifications analogues du champ se produisent dans le cas du régime variable. Si nous supposons comme précédemment que l'ionisation est produite seulement pendant un temps très court, et que la radiation a cessé de passer quand les ions se déplacent, les équations (1) et (2) (n° 49) sont remplacées par

$$\frac{\partial p}{\partial t} + k_1 \frac{\partial (p\,\mathrm{H})}{\partial z} = -\alpha p n,$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} - k_2 \frac{\partial (n\,\mathrm{H})}{\partial z} = -\alpha p n;$$

avec l'équation de Poisson

$$\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial z} = 4\pi (p - n).$$

Si l'on y joint les conditions suivantes : 1° pour $t = 0$, p et n se réduisent à $p_0 = n_0$ fonction connue de z ; 2° si V est la différence de potentiel établie entre AB et CD, on

(1) M. Jeans a montré comment les équations du professeur Thomson permettent d'aborder le problème des décharges stratifiées : J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, 5e série, vol. XLVII, 1899, p. 253; Jeans, *Phil. Mag.*, 5e série, vol. XLIX, 1900, p. 245.

doit avoir à chaque instant

$$\int_0^d \mathrm{H}\, dz = \mathrm{V}.$$

Ces trois équations suffisent pour déterminer entièrement p, n et H comme fonctions de z et de t. Mais la solution paraît inextricable dans le cas général.

Le problème se présente sous une forme plus simple quand on suppose l'ionisation initiale uniforme dans une tranche d'épaisseur a parallèle aux lames. J'ai pu le résoudre complètement dans le cas particulier où l'épaisseur a et la position de cette tranche par rapport aux lames sont telles que la séparation des ions des deux signes soit complète avant qu'aucun d'eux ait atteint la lame qui doit le recueillir. C'est le cas expérimental où le gaz serait ionisé par une lame mince de rayons se propageant parallèlement à AB et CD. Dans ce cas j'ai obtenu, si d représente la distance des lames, en posant $\frac{d-a}{d} = \lambda$,

$$1 - \frac{\lambda Q}{\sigma} = \left[1 - (\lambda - \varepsilon)\frac{Q_0}{\sigma}\right]^{\frac{\lambda}{\lambda - \varepsilon}}.$$

Il m'a cependant été plus commode, autant pour l'étude actuelle que pour la mesure ultérieure des mobilités, d'ioniser le gaz au moyen de rayons perpendiculaires aux lames qui le limitent. L'ionisation s'étend à toute la masse du gaz, et, si on la suppose uniforme, il est possible d'obtenir une limite supérieure de l'erreur introduite par la modification du champ.

Soit $p_0 = \frac{Q_0}{d}$ la densité initiale uniforme de la quantité libérée. Au bout d'un temps t, après le passage de la radiation, les ions positifs qui cheminent vers AB sont compris entre AB et C_1D_1 (*fig.* 15), les ions négatifs entre A_2B_2 et CD. Dans la région commune $A_2B_2C_1D_1$ le champ ne cessera jamais d'être uniforme : en effet, on a, dans cette

région à l'origine du temps, $p = n = p_0$. Les équations différentielles s'y réduisent à

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha p n, \qquad \frac{\partial H}{\partial z} = 0,$$

Le champ y prendra donc une valeur uniforme H_1, fonction du temps, et l'on aura

$$p = n = \frac{p_0}{1 + p_0 \alpha t}.$$

Mais il n'en sera plus de même à l'extérieur de cette région commune : entre elle et chacune des lames AB et CD ne se trouvent que des ions d'un seul signe, et le champ par suite *augmentera constamment* depuis la valeur H_1 à mesure qu'on approchera de l'une des deux lames.

Pendant le temps dt, le plan $C_1 D_1$ à droite duquel se trouvent les ions positifs se déplacera vers AB de $k_1 H_1 dt$, et le plan $A_2 B_2$, à gauche duquel se trouvent les ions négatifs, se déplacera vers CD de $k_2 H_1 dt$, de sorte que l'épaisseur de la région commune aux ions des deux signes diminuera de

$$dx = (k_1 + k_2) H_1 dt,$$

et la quantité d'électricité extraite pendant le temps dt de cette même région sera

$$dq = (k_1 + k_2) p H_1 dt = p\, dx.$$

La quantité totale recueillie par AB sera

$$q = \int_0^d p\, dx = \int^d \frac{p_0\, dx}{1 + p_0 \alpha t},$$

la filtration étant complète quand

$$x = \int_0^t (k_1 + k_2) H_1 dt$$

est égal à d.

q pourra se calculer si nous connaissons H_1 en fonction de x ou de t. Or, nous augmenterons l'influence de la modification du champ si nous prenons pour H_1 une valeur trop petite ; il en sera ainsi si nous admettons pour la densité électrique absolue à l'extérieur de la région commune la valeur p_0, plus grande que la valeur réelle. Moyennant cette hypothèse, on aura, dans l'intervalle A_2B_2AB,

$$\frac{\partial H}{\partial z} = 4\pi p_0,$$

$$H = H_1 + 4\pi p_0 z,$$

z étant la distance comptée à partir de A_2B_2. On aura, dans l'intervalle CDC_1D_1, la même expression, z étant compté à partir de C_1D_1. La largeur de A_2B_2AB est

$$k_1 \int H_1 \, dt = \frac{k_1 x}{k_1 + k_2},$$

et celle de C_1D_1CD est $\frac{k_2 x}{k_1 + k_2}$. La différence de potentiel entre AB et CD étant V, on aura, par intégration du champ dans tout l'intervalle des lames,

$$V = 4\pi\sigma d = H_1 d + \frac{2\pi p_0 (k_1^2 + k_2^2)}{(k_1 + k_2)^2} x^2,$$

équation permettant de calculer H_1. Au lieu de donner le calcul complet, qui conduit d'ailleurs au même résultat, je vais supposer, ce qui est toujours sensiblement réalisé : $k_1 = k_2 = k$, et ne conserver de plus que les termes du premier ordre en $\frac{Q_0}{\sigma}$, quantité toujours petite. La dernière relation devient

$$V = H_1 d + \pi p_0 x^2;$$

de plus

$$H_1 = \frac{1}{2k} \frac{dx}{dt},$$

donc

$$\frac{d}{2k}\frac{dx}{dt} = V - \pi p_0 x^2,$$

$$dt = \frac{d}{2k}\frac{dx}{V - \pi p_0 x^2} = \frac{d}{8\pi k\sigma}\left(1 + \frac{Q_0 x^2}{4\sigma d^2}\right)dx,$$

$$t = \frac{d}{8\pi k\sigma}\left(x + \frac{Q_0 x^3}{12\sigma d^2}\right) = t_0 + \frac{Q_0 x^3}{96\pi k\sigma^2 d},$$

t_0 étant la valeur que prendrait t pour la même valeur de x si le champ restait uniforme.

La diminution de la quantité recueillie provenant de la modification du champ est donc

$$Q - q = \int_0^d \frac{p_0\,dx}{1 + p_0 \alpha t_0} - \int_0^d \frac{p_0\,dx}{1 + p_0\alpha t} = \frac{\varepsilon Q_0^3}{48\sigma^2},$$

à l'ordre d'approximation indiqué. Or, au même ordre d'approximation,

$$Q = \frac{\sigma}{\varepsilon}\log\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right) = Q_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon Q_0^2}{\sigma}.$$

Donc

$$q = Q_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon Q_0^2}{\sigma} - \frac{\varepsilon Q_0^3}{48\sigma^2} = Q_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon Q_0^2}{\sigma}\left(1 + \frac{Q_0}{24\sigma}\right).$$

L'erreur relative sur ε *résultant de la modification du champ aura donc pour terme principal, et en même temps pour limite supérieure,*

$$\frac{1}{24}\frac{Q_0}{\sigma}$$

dans le cas d'une ionisation uniforme entre AB et CD. *L'erreur restera donc inférieure au centième tant que* Q_0 *ne dépassera pas* $\frac{\sigma}{4}$.

J'ai cherché à réaliser toujours cette condition dans mes expériences. Le calcul montre aussi que l'influence de la modification du champ devient plus importante quand l'ionisation cesse d'être uniforme; cette prévision théorique est également confirmée par l'expérience. Nous

verrons en effet que, pour des valeurs suffisamment faibles de $\frac{Q_0}{\sigma}$, la valeur déduite pour ε de la formule (3) est bien constante et indépendante de la répartition de l'ionisation, mais que si $\frac{Q_0}{\sigma}$ augmente notablement, la valeur calculée pour ε sans tenir compte de la modification du champ augmente plus vite dans le cas de l'ionisation non uniforme que dans le cas contraire.

52. Détermination de ε. — La méthode la plus importante au point de vue théorique est celle qui consiste à utiliser la formule (3) pour le calcul de ε.

Bien que Q puisse s'en rapprocher beaucoup, la quantité libérée Q_0 n'est pas directement accessible à l'expérience, un champ infini étant nécessaire pour la recueillir. Il suffit, pour l'éliminer, de mesurer les quantités Q et Q′ recueillies dans deux champs différents, correspondant aux densités superficielles σ et $\sigma' > \sigma$. On aura :

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{\varepsilon Q}{\sigma} = L\left(1 + \dfrac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right), \\ \dfrac{\varepsilon Q'}{\sigma'} = L\left(1 + \dfrac{\varepsilon Q_0}{\sigma'}\right). \end{cases}$$

Or l'expérience fournit directement les valeurs relatives des quantités Q, Q′, σ et σ'. Q et Q′ sont proportionnels aux quantités d'électricité recueillies par AB après une décharge dans le tube de Crookes, σ et σ' sont proportionnels aux quantités d'électricité induites sur la lame AB au moment de la création des champs correspondants. Ces quantités peuvent être mesurées successivement sur le même électromètre, et comme *leurs rapports seuls* interviennent dans la mesure de ε, aucune mesure absolue n'est nécessaire.

Posons

$$x = \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}, \qquad y = \frac{Q}{Q_0},$$

ε se déduira de la résolution des équations

$$(5)\qquad \begin{cases} y = \frac{1}{x}\mathrm{L}(1+x), \\ y\,\frac{Q'}{Q} = \frac{\sigma'}{x\sigma}\mathrm{L}\left(1+\frac{x\sigma}{\sigma'}\right), \end{cases}$$

où ne figurent que les rapports $\frac{Q'}{Q}$ et $\frac{\sigma'}{\sigma}$. Puis x et y étant connus, on aura ε par

$$(6)\qquad \varepsilon = xy\,\frac{\sigma}{Q}.$$

53. Procédé de calcul. — J'ai toujours effectué la résolution du système (5) par le procédé graphique suivant :

Construisons une courbe en portant en abscisses $\log x$ et en ordonnées $\log y$, y étant déterminé par

$$y = \frac{1}{x}\mathrm{L}(1+x).$$

Les points correspondants à x et $\frac{x\sigma}{\sigma'}$ ont des abscisses dont la *différence* est une quantité connue

$$\log x - \log\frac{x\sigma}{\sigma'} = \log\frac{\sigma'}{\sigma}.$$

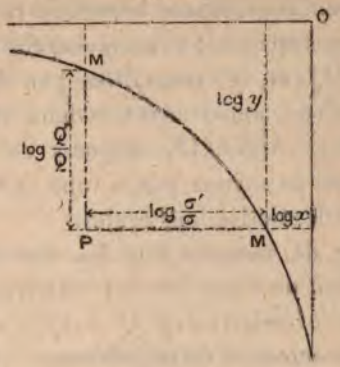
Les ordonnées correspondantes sont $\log y$ et $\log y\,\frac{Q'}{Q}$, et diffèrent aussi d'une quantité connue

$$\log y\,\frac{Q'}{Q} - \log y = \log\frac{Q'}{Q}.$$

Il suffit donc, pour déterminer x et y, de chercher sur la courbe (fig. 18) deux points M *et* M′ *dont les abscisses et les ordonnées diffèrent respectivement des quantités connues* $\log\frac{\sigma'}{\sigma}$ et $\log\frac{Q'}{Q}$. On les trouve immédiatement en déplaçant par translation au-dessus de la courbe un papier transparent sur lequel sont marqués deux points M et M′

satisfaisant à la condition indiquée. Une seule position de ce papier est possible pour laquelle les deux points M et M′ se trouvent simultanément superposés à deux points

Fig. 18.



de la courbe. L'abscisse et l'ordonnée de M sont $\log x$ et $\log y$, et l'on a, d'après (6),

$$\log \varepsilon = \log x + \log y + \operatorname{colog} \frac{Q}{\sigma}.$$

Exemple de calcul. — L'expérience a fourni dans une détermination relative à l'air sec sous la pression atmosphérique :

$$Q = 19{,}70, \qquad \sigma = 93{,}7, \qquad \frac{Q'}{Q} = 1{,}0195, \qquad \frac{\sigma'}{\sigma} = 3,$$

$$\log \frac{Q'}{Q} = 0{,}00839, \qquad \log \frac{\sigma'}{\sigma} = 0{,}4771;$$

la détermination de x et y par déplacement du transparent fournit, d'après ces données :

$$\left.\begin{array}{ll} \log x & = \bar{2},7625 \\ \log y & = \bar{1},9879 \\ \operatorname{colog} Q & = \bar{2},7055 \\ \log \sigma & = 1,9717 \\ \log \varepsilon & = \overline{\bar{1},4276} \end{array}\right\} \varepsilon = 0{,}267.$$

54. Réalisation expérimentale. — Pour éliminer

toute incertitude due aux variations dans l'intensité de la radiation, j'ai cherché à déterminer Q et Q′ en n'utilisant que les rayons provenant d'une seule et même décharge de la bobine dans le tube de Crookes. J'y suis parvenu en augmentant beaucoup la sensibilité des mesures électrométriques, et en mesurant simultanément les quantités Q et Q′ recueillies par deux lames AB et A′B′ (*fig.* 19) appartenant à deux appareils identiques ABCD et A′B′C′D′, disposés de manière que chaque émission de rayons par le tube de Crookes y produise toujours des ionisations égales.

Il est facile de montrer sur les équations (4) qui servent au calcul de ε que l'erreur relative sur ε est sensiblement l'erreur relative sur Q′ — Q; j'ai donc préféré *déterminer directement* cette différence, et l'un des deux termes, Q, au lieu de mesurer séparément Q et Q′.

Mais nous avons vu que, pour rendre négligeable l'erreur provenant de la modification du champ, il est nécessaire de rendre $\frac{Q_0}{\sigma}$ égal au plus à $\frac{1}{4}$; le développement de Q suivant les puissances de $\frac{Q_0}{\sigma}$ est

$$Q = \frac{\sigma}{\varepsilon} \log\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right) = Q_0\left[1 - \frac{\varepsilon Q_0}{2\sigma} + \dots\right];$$

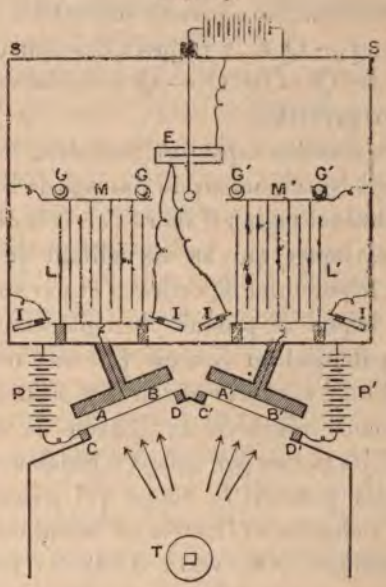
il en résulte que la différence $Q_0 - Q$, et *a fortiori* $Q' - Q$, est une fraction de Q_0 égale *au plus* à $\frac{\varepsilon Q_0}{2\sigma}$, c'est-à-dire au dixième environ, ε étant toujours inférieur à l'unité.

En raison de cette petitesse de Q′ — Q j'ai dû employer des sensibilités différentes dans les mesures de Q et de Q′ — Q, en utilisant le même électromètre mais en diminuant la capacité des conducteurs qui lui sont reliés, quand après avoir mesuré Q je devais mesurer Q′ — Q.

Ce résultat est obtenu en reliant les lames AB et A′B′ à deux *condensateurs à capacité variable* LM, L′M′.

Chacun de ces condensateurs est constitué par un système de lames parallèles L, soigneusement isolé, dans lequel peut venir s'emboîter sans le toucher un système semblable M relié à l'enceinte métallique générale S et mobile perpendiculairement au plan de la figure sur deux glissières GG. Quand les deux systèmes de lames sont emboîtés l'un dans l'autre (je dirai alors que le condensateur est *fermé*), la capacité de L est très grande; elle devient au contraire beaucoup plus petite quand les deux

Fig. 19.



systèmes sont éloignés l'un de l'autre, le condensateur étant alors *ouvert*.

Un système de traction convenable permet d'effectuer de l'extérieur de l'enceinte S le déplacement de M et de M'.

Les leviers I, manœuvrés également de l'extérieur, permettent de réaliser les connexions suivantes :

1° Les deux condensateurs étant fermés, les leviers qui

réunissent L et L' à l'enceinte sont relevés. L communique avec l'électromètre, L' est isolé. On fait passer la décharge dans le tube de Crookes. AB recueille Q (si sa surface est prise pour unité) et cette quantité est mesurée par l'indication de l'électromètre. En même temps la quantité de signe contraire Q' a été recueillie par A'B' et reste sur L'.

2° L' est mis en communication avec l'électromètre. Le système LEL' porte Q' — Q : les condensateurs sont ouverts pour augmenter le potentiel du système, et par suite la sensibilité. La nouvelle indication de l'électromètre donne Q' — Q si le rapport des sensibilités dans les mesures de Q et de Q' — Q a été mesuré une fois pour toutes au préalable.

L'usage de grandes capacités initiales, les condensateurs étant fermés au moment du passage de la radiation, a encore d'autres avantages : d'abord l'arrivée des charges Q ou Q' sur les lames qui les recueillent ne modifie pas sensiblement le potentiel de celles-ci et par suite le champ moyen dans lequel se produit le déplacement des ions. De plus, le potentiel du système L' étant très peu différent de celui de l'enceinte lorsqu'il a recueilli la quantité Q' (différence inférieure au dixième de volt dans mes expériences), les pertes par défaut d'isolement sont extrêmement faibles pendant le temps qui s'écoule entre le passage de la radiation et la mise en communication de L' avec l'électromètre. On verra d'ailleurs comment j'ai rendu ce temps aussi court que possible, en utilisant les élongations de l'électromètre au lieu des déviations permanentes pour prendre les lectures.

3° Pour mesurer σ on revient à la première position, L étant fermé et communiquant seul avec l'électromètre; on supprime le champ en ABCD en reliant directement CD à l'enceinte S. La quantité σ induite par le champ sur la lame AB se répartit dans le système L et l'indication de l'électromètre lui est proportionnelle.

σ' se mesure de la même manière.

55. Production des rayons de Röntgen. — Bien que j'aie cherché à n'employer autant que possible pour chaque mesure de ε qu'une seule décharge dans le tube de Crookes, j'ai dû, pour faire varier dans des limites très étendues l'intensité de l'ionisation, opérer dans certains cas avec des valeurs de Q_0 trop faibles pour que les mesures puissent être faites avec quelque précision en n'utilisant qu'une seule décharge : il a fallu en faire passer plusieurs assez espacées pour que les ions produits par l'une d'elles puissent être complètement recueillis avant le passage de la suivante.

Il est nécessaire que les ionisations créées par les différentes décharges soient aussi identiques que possible. On verra d'autre part, à propos de la mesure des mobilités, que, là encore, une constance relative de la radiation émise par le tube de Crookes était nécessaire, au moins dans une partie des mesures.

Cette condition est plus facile à réaliser avec un tube *doux*, émettant des rayons peu pénétrants, qu'avec un tube *dur*. Le moyen le plus certain pour y parvenir m'a paru être la *suppression complète de l'étincelle* dans l'interrupteur qui coupe le courant primaire de la bobine. La production d'un arc au moment de l'interruption rend extrêmement variables les conditions dans lesquelles se produit le phénomène d'induction sur le circuit secondaire, en même temps qu'elle diminue beaucoup l'intensité des rayons produits. J'ai dû éliminer les interrupteurs à mercure dans lesquels l'arc se produit toujours, et qui, s'ils peuvent donner une intensité moyenne de radiation à peu près constante quand les décharges sont très rapprochées, donnent des variations très considérables d'une décharge à l'autre.

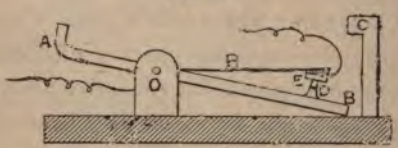
J'ai obtenu le résultat cherché en produisant aussi brusquement que possible la rupture entre deux pièces de platine, avec une capacité considérable en dérivation. La

bobine, du type Carpentier grand modèle, étant alimentée par un courant primaire maximum de 15 ampères, il a fallu employer une capacité d'environ 5 microfarads, constituée par des condensateurs industriels au papier paraffiné que M. Boucherot a bien voulu mettre à ma disposition.

Pour obtenir une séparation très rapide des surfaces en contact, je me suis arrêté, après plusieurs essais, à l'interrupteur suivant (*fig.* 20). Un levier de laiton très rigide, recourbé en A, est mobile autour de l'axe O, et porte en D une pièce de platine soudée. Une seconde pièce de platine E est maintenue en contact avec D par le ressort R, isolé de E par de l'ébonite.

Si un coup est frappé en A avec un maillet, le système acquiert une grande vitesse et, au moment où B vient frapper contre le butoir C, le ressort R fléchit en vertu de la vitesse acquise par E, vitesse avec laquelle se fait la séparation des pièces de platine en contact. Avec les intensités employées dans le primaire et réglables à volonté

Fig. 20.



pour varier l'intensité des radiations émises, aucune étincelle n'est visible au moment de l'interruption.

La variation d'intensité entre deux décharges est ainsi beaucoup atténuée, mais n'est cependant pas supprimée complètement : les variations qui subsistent doivent provenir du tube de Crookes lui-même dont l'électrisation des parois, en particulier, doit se modifier d'une décharge à la suivante; ces variations sont, comme je l'ai dit, d'autant plus importantes que le tube est plus dur.

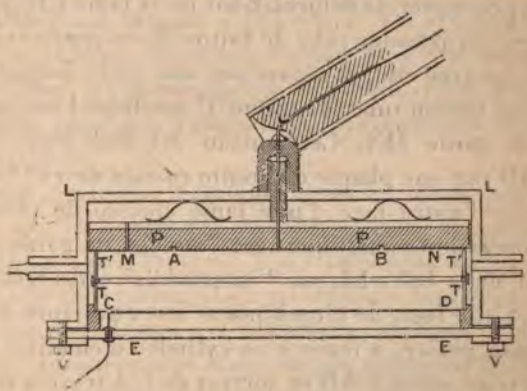
La bobine ainsi que le tube de Crookes étaient contenus dans une caisse entièrement fermée, doublée d'une

feuille épaisse de plomb, et mise en communication avec l'enceinte métallique S et les canalisations de gaz environnantes. Deux ouvertures circulaires à la partie supérieure laissaient passer les rayons de Röntgen destinés à produire l'ionisation dans les deux appareils ABCD et A′B′C′D′, disposés normalement aux rayons provenant du tube de Crookes. Celui-ci était fixé dans un support rigide muni d'une vis permettant de régler la position du tube de manière à produire des ionisations identiques dans les deux appareils.

56. Les appareils d'ionisation. — Ceux-ci ont été construits assez robustes pour pouvoir supporter, tout en restant étanches, des pressions variant de 0^{atm} à 4^{atm}. Ils sont complètement identiques, et l'un d'eux est représenté par la figure 21.

Il est constitué par une boîte cylindrique de laiton LL (*fig.* 21) de 20^{cm} de diamètre extérieur, de 6^{cm} de

Fig. 21.



hauteur et de parois épaisses de 3^{mm}. Deux tubulures soudées à des tubes de plomb permettent la circulation des gaz. La boîte est fermée par une lame d'aluminium E épaisse de 3^{mm} avec interposition d'une bague de caout-

bague formant joint. Quatorze vis V permettent d'exercer un excellent serrage par l'intermédiaire d'une contre-bague de laiton. Ce mode de fermeture est très suffisamment étanche, surtout si l'on a soin de recouvrir les joints d'un peu de vernis gomme-laque appliqué sur le métal tiède et bien dégraissé. Il a l'avantage de permettre un démontage rapide des appareils quand on veut modifier la disposition intérieure.

Pour n'être pas gêné par les déformations de la lame E qui résultent des changements de pression intérieure, je n'en ai pas fait l'une des faces de la lame de gaz soumise à l'ionisation. Au-dessus, et isolée par une bague d'ébonite, se trouve une seconde lame CD d'aluminium, très mince et bien planée, qui peut au moyen d'un fil conducteur traversant E être portée à un potentiel quelconque. De petites ouvertures pratiquées dans CD permettent la circulation du gaz au moment où se font les changements de pression ; ceux-ci sont toujours produits assez lentement pour ne pas provoquer de déformations de la lame CD. Celle-ci supporte un premier tube de laiton T en communication électrique avec elle, et séparé par une petite bague d'ébonite d'un second tube identique T' sur lequel repose l'anneau de garde MN. Cet anneau est fixé ainsi que la lame AB sur une plaque d'ébonite épaisse de 12^{mm} et couverte sur l'autre face d'une lame épaisse de plomb, en communication métallique avec l'anneau de garde et avec la paroi de la boîte LL par l'intermédiaire de ressorts en laiton. Cette lame de plomb porte une ouverture centrale qui laisse passer, à travers un cylindre d'ébonite, la tige conductrice reliée à AB et sortant de L à travers un bouchon d'ébonite soigneusement mastiqué sur L. Le fil métallique qui prolonge cette tige passe à l'intérieur d'un cylindre de paraffine entouré d'un tube épais de plomb se prolongeant jusqu'à l'intérieur de l'enceinte S (*fig.* 19). Ces précautions ont pour but d'empêcher que, au moment de la décharge, AB et le fil qui lui est relié

puissent recueillir d'autres ions que ceux qui sont produits entre AB et CD.

La boîte L et, par suite, l'anneau de garde et le tube T sont reliés d'une manière permanente à l'enceinte métallique. AB est maintenue au même potentiel avant le passage de la radiation. CD est portée à un potentiel différent V et, par raison de symétrie, le plan qui passe entre les tubes T et T′ représente la surface équipotentielle $\frac{V}{2}$. Cette disposition augmente l'uniformité du champ : l'anneau de garde a toujours une largeur double de la distance entre AB et CD et le calcul m'a montré qu'une largeur notablement moindre suffisait dans ces conditions pour assurer l'uniformité complète du champ dans toute l'étendue de AB.

Au moyen de tubes T, T′ convenables, j'ai pu employer quatre épaisseurs différentes de la lame de gaz ABCD, d'environ 1^{cm}, 2^{cm}, 3^{cm} et 4^{cm}. Cette épaisseur n'intervient pas dans la formule qui donne ε : il suffit qu'elle soit uniforme. Différents disques d'ébonite P ont été employés suivant que la lame AB et son anneau de garde devaient être constitués d'aluminium ou de plomb. Dans tous les cas, les deux appareils d'ionisation ont été rendus absolument identiques.

Ces deux appareils, maintenus dans un même support reposant sur la caisse qui contient le tube de Crookes, communiquent par l'une de leurs tubulures de manière que les gaz qu'ils renferment soient toujours dans des conditions identiques. L'une des tubulures extrêmes communique par l'intermédiaire d'un tampon de coton, destiné à *arrêter complètement les poussières*, avec des appareils desséchants à P^2O^5 et ponce sulfurique, puis avec le réservoir de gaz ou d'air comprimé. L'autre tubulure extrême est mise en relation, toujours par l'intermédiaire d'un tampon de coton et de tubes desséchants, avec la trompe à eau et un manomètre à air libre permettant de

lire des pressions variant de 0^{atm} à 4^{atm}. Des robinets convenablement placés permettent d'effectuer les opérations de remplissage, et d'isoler ensuite les appareils et le manomètre.

57. Les condensateurs a capacité variable. — La réalisation de ces condensateurs, théoriquement très simple, s'est montrée passablement difficile et a nécessité de multiples essais. La disposition à laquelle je me suis arrêté est représentée figure 22.

Le système fixe L, porté par trois tiges d'ébonite paraffinée parfaitement isolantes, est constitué par treize lames de laiton nickelé, hautes de 15^{cm}, larges de 12^{cm} et épaisses de $0^{cm},15$, assemblées par deux tiges à la partie inférieure et séparées par des cales de laiton nickelé épaisses de $0^{cm},8$. Toutes ces lames ont été soigneusement arrondies sur la tranche.

Le support est entièrement couvert de zinc nickelé. Sur une plate-forme P, soudée aux lames extrêmes, peuvent venir s'appuyer trois petites tiges également nickelées, isolées par des bouchons d'ébonite des leviers I qui les portent. La tige T_1 communique avec l'enceinte métallique S, T_2 avec l'électromètre et T_3 avec la lame AB. Des fils de traction F permettent de réaliser à distance les contacts nécessaires entre L et les tiges T. La séparation de T doit être normale pour éviter toute électrisation du système isolé par frottement des métaux au moment de la séparation. En augmentant à dessein ce frottement, j'ai pu obtenir à l'électromètre des déviations considérables.

Le système M, analogue à L, contient seulement douze lames et est supporté par deux tubes glissant à frottement doux sur les tiges G. Un butoir limite la course de M de manière à lui donner une position parfaitement fixe par rapport à L quand le condensateur est fermé.

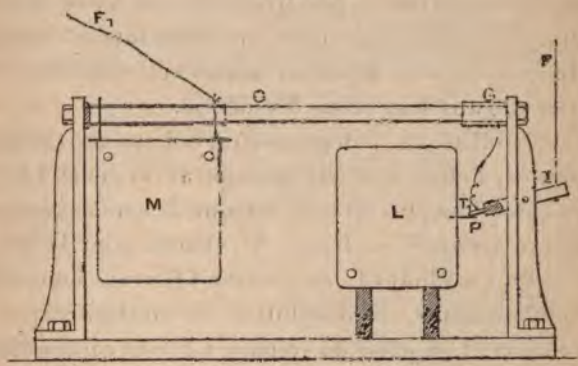
Un fil de traction F_1 passant dans une ouverture de l'enceinte métallique S permet de réaliser de l'extérieur l'ouverture du condensateur. Des bagues de caoutchouc K

amortissent le choc de M contre le support. La fermeture se fait à la main dans l'intervalle de deux mesures.

La séparation doit être opérée assez lentement : un mouvement trop rapide introduit des irrégularités provenant vraisemblablement d'une électrisation légère de L par le frottement rapide de l'air.

Bien que les lames de L et de M soient constituées par

Fig. 22.



le même métal et qu'elles aient été nickelées dans le même bain, une différence de potentiel moyenne de l'ordre de quelques millièmes de volt subsiste entre les deux systèmes L et M. Il en résulte, au moment de l'ouverture, une variation de potentiel de L, en raison du changement de sa capacité, et par suite une déviation de l'électromètre lorsque aucune charge n'a été communiquée à L.

Pour rendre cette déviation constante, on doit observer certaines précautions : la faible différence de potentiel qui subsiste toujours entre L et M est en effet variable. En dehors d'une variation lente tout à fait insensible dans le cours d'une expérience, elle subit une variation très nette à partir du moment où le condensateur vient d'être ouvert ou fermé : le rapprochement des deux systèmes de lames provoque une variation de leur différence de potentiel de contact, variation qui disparaît d'ailleurs aussitôt le con-

densateur ouvert, plus rapidement qu'elle ne s'était produite; elle est en général inférieure à $\frac{1}{1000}$ de volt. M. Pellat a signalé qu'une action de ce genre, mais beaucoup plus intense, se produit quand on place en regard à petite distance deux lames constituées par des métaux différents. J'ai pu éliminer cet effet en ne laissant le condensateur fermé que pendant un temps très court, avant d'effectuer les mesures.

Dans des expériences plus récentes, qui seront décrites ailleurs, j'ai pu éviter l'emploi du condensateur à capacité variable et par suite éliminer toutes ces difficultés. Les résultats obtenus sont restés les mêmes.

La sensibilité de l'électromètre, lorsqu'une quantité déterminée d'électricité est fournie au système LE, est environ dix fois plus grande lorsque le condensateur est ouvert que lorsqu'il est fermé. Si, comme pour la mesure de $Q' - Q$, on adjoint L' au système LE avant l'ouverture des condensateurs, la sensibilité est multipliée par six environ quand on passe du système LE avec condensateurs fermés au système LEL' avec condensateurs ouverts. Une multiplication plus grande aurait pu s'obtenir par un rapprochement plus grand des lames L et M, mais les perturbations au moment de l'ouverture seraient devenues plus considérables.

Étant donnée la sensibilité de l'électromètre, une différence de potentiel initiale de $\frac{1}{1000}$ de volt entre L et M fermés se traduisait au moment de l'ouverture du condensateur par une déviation de 15 divisions à l'électromètre.

58. L'ÉLECTROMÈTRE. — Je me suis constamment servi d'un électromètre Curie à amortissement magnétique dont l'aiguille est suspendue par un fil de torsion, en argent, de $\frac{1}{50}$ de millimètre de diamètre et 50^{cm} de longueur, qui sert en même temps à charger l'aiguille; l'une des paires de quadrants est reliée à l'enceinte d'une manière perma-

nente, et l'autre aux conducteurs qui recueillent les quantités d'électricité à mesurer.

Le potentiel V_3 de charge de l'aiguille a été en général de 90 volts : dans ces conditions, une différence de potentiel de 1 volt entre les deux paires de quadrants fournirait une déviation de 1500 divisions de l'échelle placée à 3^m. Cette sensibilité pourrait être beaucoup augmentée, s'il s'agissait de mesurer des différences de potentiel. Mais il s'agit ici de mesurer des quantités d'électricité, et quand le conducteur extérieur relié à l'électromètre est donné, la déviation de l'électromètre pour une même quantité d'électricité passe par un maximum pour un certain potentiel de charge de l'aiguille. Ce maximum est atteint quand la capacité C_1 du conducteur qui porte la quantité à mesurer est *égale à l'accroissement de capacité résultant de la déviation de l'aiguille chargée*. Le potentiel de charge de 90 volts est sensiblement celui qui correspond à ce maximum de sensibilité quand l'électromètre est relié aux condensateurs L et L' ouverts. C'est en effet dans la mesure de $Q' - Q$ que la plus grande sensibilité est nécessaire, et dans cette mesure une division de l'échelle correspond environ à 10^{-13} coulomb ou 3×10^{-4} unité électrostatique.

La durée d'oscillation double de l'aiguille, variable d'ailleurs avec la capacité C_1 et avec le potentiel V_3 de charge de l'aiguille, est assez grande (15 secondes environ) pour permettre la lecture des élongations successives.

J'ai vérifié que, grâce à l'amortissement magnétique, ces élongations décroissent rigoureusement en progression géométrique avec un décrément variable, de même que la période, avec la capacité C_1 et le potentiel V_3.

Les séries d'élongations suivantes, données comme exemple, permettent de vérifier l'exactitude de la loi d'amortissement et de déterminer les rapports m et m' de deux élongations successives de part et d'autre de la posi-

tion d'équilibre dans les deux cas où l'électromètre est relié au condensateur L fermé (mesure de Q) ou aux deux condensateurs L et L' ouverts (mesure de Q' — Q) :

Électromètre relié à L fermé (mesure de Q).

Élongations successives.	Rapports.	
+191,7		
	0,428	
— 81,2		
	0,428	
+ 34,8		$m = 0,428$
	0,429	
— 14,9		
	0,429	
+ 6,4		

Électromètre relié à L et L' ouverts (mesure de Q' — Q).

Élongations successives.	Rapports.	
+165,0		
	0,492	
— 81,2		
	0,490	
+ 39,8		$m' = 0,492$
	0,495	
— 19,7		
	0,492	
+ 9,7		

Il y a donc accroissement du rapport m, c'est-à-dire diminution du décrément des oscillations à mesure que C_1 diminue.

Il est facile de montrer que ce résultat, de même que l'existence du maximum de sensibilité signalé plus haut, est prévu par la théorie de l'électromètre à quadrants.

Si V_3 est le potentiel de l'aiguille, V_1 le potentiel de la paire de quadrants isolée et du conducteur L auquel elle est reliée, l'autre paire de quadrants, reliée à l'enceinte, étant au potentiel zéro, l'énergie électrostatique W de l'électromètre et du condensateur L est donnée par

$$2W = \alpha V_1^2 + 2\beta V_1 V_3 + \gamma V_3^2.$$

Les coefficients α, β peuvent dépendre de la position de

l'aiguille, c'est-à-dire de l'angle θ dont elle a dévié à partir de sa position d'équilibre. γ en est indépendant, puisque, si V_1 est nul, les quatre quadrants étant au même potentiel, la capacité γ de l'aiguille ne dépend pas de sa position.

D'autre part, la charge Q_1 du système au potentiel V_1 est

$$Q_1 = \frac{\partial W}{\partial V_1} = \alpha V_1 + \beta V_3.$$

En première approximation, si V_1 est donné, cette charge dépend de θ parce que la portion de l'aiguille engagée dans la paire de quadrants isolée induit sur la face interne de ceux-ci une charge proportionnelle à sa surface qui varie avec θ et à $V_1 - V_3$. Cette charge induite s'annule quand V_1 et V_3 sont égaux, de sorte que $\alpha + \beta$ doit être indépendant de θ. Donc, en conservant seulement la première puissance du petit angle θ, on a

$$\alpha = C_1 + k\theta, \qquad \beta = b - k\theta;$$

V_3 étant toujours très grand par rapport à V_1, on aura simplement

$$2W = C_1 V_1^2 + 2(b - k\theta) V_1 V_3 + \gamma V_3^2,$$
$$Q_1 = C_1 V_1 + (b - k\theta) V_3.$$

Si V_1 est nul, la charge Q_1 prend la valeur $b V_3$. Si une nouvelle quantité Q est fournie au système isolé, son potentiel V_1 est défini par

$$Q = C_1 V_1 - k\theta V_3. \tag{1}$$

Si K est le coefficient de torsion du fil de suspension, la condition d'équilibre de l'aiguille est

$$K\theta = \frac{\partial W}{\partial \theta} = -k V_1 V_3,$$

d'où

$$Q = \left(C_1 + \frac{k^2}{K} V_3^2 \right) V_1.$$

La capacité apparente du système est donc augmentée de $\frac{k^2}{K}V_3^2$ par suite de la déviation de l'aiguille qui accompagne toute modification du potentiel V_1. Si Q est donné ainsi que C_1 on aura pour θ la valeur

$$(2) \qquad \theta = -\frac{k}{K}V_1V_3 = -\frac{kQ}{K}\frac{V_3}{C_1+\frac{k^2}{K}V_3^2} = -\frac{kV_3Q}{KC_1+k^2V_3^2}.$$

θ est maximum en valeur absolue pour

$$C_1 = \frac{k^2}{K}V_3^2,$$

c'est-à-dire pour une valeur de V_3 telle que l'accroissement de capacité dû au déplacement de l'aiguille soit égal à la capacité initiale C_1.

Cherchons, maintenant, pour étudier les variations du décrément, l'équation qui donne la loi des oscillations : soient I le moment d'inertie de l'aiguille, μ le coefficient d'amortissement magnétique

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + \mu\frac{d\theta}{dt} + K\theta + kV_1V_3 = 0.$$

Le système isolé porte une charge constante Q *correspondant à une déviation permanente* θ_0 *déterminée par l'équation* (2)

$$(KC_1 + k^2V_3^2)\theta_0 + kV_3Q = 0.$$

Pour une autre position θ de l'aiguille le potentiel V_1 du système isolé est donné par (1)

$$C_1V_1 = Q + k\theta V_3,$$

et si l'on pose

$$\delta = \theta - \theta_0,$$

les oscillations *autour de la position d'équilibre* sont déterminées par

$$I\frac{d^2\delta}{dt^2} + \mu\frac{d\delta}{dt} + \left(K + \frac{k^2V_3^2}{C_1}\right)\delta = 0.$$

Au coefficient de torsion K vient s'ajouter un terme d'origine électrique $\frac{k^2 V_3^2}{C_1}$ d'autant plus important que C_1 est plus petit. L'effet de ce terme est de diminuer la période des oscillations ainsi que leur décrément.

La régularité des élongations permet de déduire la position d'équilibre de la lecture de deux élongations successives. Si ε, ε' sont ces élongations, m le rapport déterminé plus haut, la déviation permanente θ_0 correspondant à la position d'équilibre est donnée par

$$\theta_0 - \varepsilon' = m(\varepsilon - \theta_0),$$

$$\theta_0 = \frac{\varepsilon' + m\varepsilon}{1 + m}.$$

Il est possible ainsi d'augmenter beaucoup la rapidité des mesures et de diminuer les erreurs provenant des défauts d'isolement et des perturbations atmosphériques fréquentes lorsque les mesures électrométriques atteignent une grande sensibilité.

Tous les supports isolants ont été constitués par de l'ébonite soigneusement lavée à l'alcool absolu et paraffinée par immersion rapide à 80° environ. De plus, l'atmosphère a toujours été maintenue très sèche autour des appareils : la salle où ceux-ci sont placés se trouve dans le sous-sol de la Sorbonne; deux monolithes supportent l'électromètre et l'échelle. Les parois de la salle sont entièrement cimentées, et la présence dans l'enceinte S (*fig.* 19) d'un grand cristallisoir contenant de l'acide sulfurique suffit pour maintenir une sécheresse extrême. La température y est très constante et toujours voisine de 17°. Dans ces conditions, les isolements se sont toujours conservés excellents.

Pour éliminer autant que possible toute perturbation due aux influences extérieures, j'ai enfermé l'électromètre et les condensateurs à capacité variable dans une enceinte métallique S constituée par des feuilles de fer-blanc,

reliée à la caisse doublée de plomb et aux tuyaux de conduite environnants. Des ouvertures y sont ménagées pour laisser passer les rayons lumineux venant de l'échelle éclairée et allant du miroir de l'électromètre au viseur muni d'un réticule, puis les tubes de plomb emplis de paraffine à l'intérieur desquels passent les fils métalliques venant de AB et A'B', enfin les fils de transmission servant à manœuvrer de l'extérieur les systèmes mobiles M et M' et les leviers de contact I.

Marche d'une expérience.

59. Rapport des sensibilités. — Chaque fois que les appareils d'ionisation ont été modifiés, il est nécessaire de déterminer à nouveau le rapport r, très peu variable d'ailleurs, des sensibilités dans les mesures de Q et de $Q' - Q$. Dans ce but, on observe les déviations produites par une même quantité d'électricité lorsque l'électromètre communique d'abord avec L fermé (mesure de Q), puis avec L et L' ouverts (mesures de $Q' - Q$).

Pour produire sur le système relié à l'électromètre une quantité fixe d'électricité, il suffit de porter la lame CD primitivement reliée à l'enceinte à un potentiel fixe au moyen d'une batterie d'accumulateurs; l'influence exercée sur AB fournit une quantité d'électricité fixe. Le rapport des sensibilités est donné par le rapport des deux déviations de l'électromètre.

Voici, par exemple, une série de mesures pour une détermination de ce genre :

Sur L fermé $m = 0,419$.		Sur L et L' ouverts $m' = 0,463$.		
Première élongation. ε.	Déviation. δ.	Première élongation. ε'.	Déviation. δ'.	$r = \frac{\delta}{\delta'}$.
64,0	45,1	281,0	192,1	0,2347
127,5	90,0	"	$2 \times 192,1$	0,2343
191,3	134,7	"	$3 \times 192,1$	0,2340
319,1	224,7	"	$5 \times 192,1$	0,2341

60. Réglage de l'équilibre. — Il faut d'abord régler la position du tube de Crookes par rapport aux appareils AB et A′B′, de manière que chaque décharge libère des quantités égales Q_0 de part et d'autre. Il en sera ainsi lorsque AB et A′B′ recueilleront des quantités égales dans des champs égaux, les deux appareils étant identiques. Si ces champs sont de sens contraires, les charges recueillies par AB et A′B′ seront égales et de signes contraires, et l'ensemble recueillera une charge totale nulle : l'électromètre relié à AB et A′B′ par l'intermédiaire de L et L′ ouverts (grande sensibilité) devra rester en équilibre quel que soit le nombre des décharges que l'on fait passer. On agit sur la vis permettant de mouvoir le support du tube de Crookes jusqu'à ce que cette condition soit réalisée. L'équilibre s'obtient d'une manière très exacte et se conserve bien quand l'intensité de la décharge varie.

Pour que l'égalité des quantités libérées Q_0 puisse se déduire de l'égalité des quantités recueillies dans des champs égaux et de signes contraires, il faut que la quantité recueillie Q ne dépende pas du sens du champ, mais seulement de sa valeur absolue. On s'assure qu'il en est bien ainsi en renversant les deux champs en AB et A′B′, quand l'équilibre est établi et constatant que l'équilibre subsiste. Si le sens du champ intervenait, la rupture d'équilibre donnerait le double de la variation de Q qu'il produit.

On aurait cependant pu s'attendre à trouver une semblable variation dans le cas où les lames AB et A′B′ sont de plomb.

En effet, l'ionisation dans ce cas peut n'être pas due seulement aux rayons de Röntgen et aux rayons secondaires de même nature qu'ils produisent sur AB : MM. Curie et Sagnac ont montré qu'une lame de plomb frappée par des rayons de Röntgen émet des charges négatives, des corpuscules cathodiques qui, arrivant dans le gaz, peuvent l'ioniser si leur vitesse d'émission est suffisante, ainsi que

nous le savons, et d'une manière différente suivant que le champ aide ou contrarie leur mouvement. L'expérience montre qu'un effet de cette nature, s'il existe, est absolument insensible dans le cas des rayons de Röntgen.

Il n'en est plus ainsi dans le cas de l'ionisation par les rayons du radium; on est en présence ici d'une source constante qui permet des mesures plus certaines encore que celles effectuées sur les rayons de Röntgen. Plaçant dans la caisse doublée de plomb, à la place du tube de Crookes, un tube de verre mince contenant du chlorure de radium, mis à ma disposition par M. Curie, j'ai réglé sa position de manière que les courants qu'il produit dans les deux appareils d'ionisation, où existent des champs égaux et de sens inverses, se compensent exactement. Si les champs sont inversés, la compensation n'existe plus et la variation s'élève au moins au dixième de chacun des courants : la cause en est vraisemblablement dans une émission cathodique secondaire provoquée sur les lames de plomb par l'émission cathodique primaire de très grande vitesse, qui constitue les rayons déviables (analogue à la réflexion des rayons cathodiques dans un tube de Crookes). Cette émission cathodique secondaire doit ioniser le gaz d'une manière plus intense quand le champ tend à augmenter sa vitesse que lorsqu'il tend à la diminuer. D'où le changement de l'ionisation avec le sens du champ.

Le phénomène, conformément à cette explication, est beaucoup moins marqué quand les lames AB, A'B' sont d'aluminium. Je me propose d'étudier plus complètement ce point.

61. Marche d'une expérience. — L'équilibre étant réalisé, on établit en ABCD le champ $H = 4\pi\sigma$ au moyen d'une batterie de force électromotrice V, et en A'B'C'D' un champ $H' = 4\pi\sigma'$ de sens inverse aussi grand que possible, pour rapprocher Q' de Q_0.

L'électromètre communiquant seulement avec L, et les condensateurs étant fermés, on isole L et L' primitivement reliés à l'enceinte et l'on fait passer la décharge dans le tube de Crookes, au moyen de l'interrupteur; si l'intensité de la radiation est très faible, on produit n (5 ou 10) décharges successives. Deux élongations successives ε_0 et ε_1 de l'électromètre fournissent la déviation δ proportionnelle à Q :

$$\delta = \frac{1}{n}\frac{\varepsilon_1 + m\varepsilon_0}{1+m}.$$

Aussitôt la deuxième élongation lue, l'électromètre est mis en communication avec L' qui porte la quantité recueillie Q' de signe contraire à Q. Les condensateurs sont ouverts et deux élongations consécutives de l'électromètre ε_2, ε_3 donnent la déviation δ' proportionnelle à Q' — Q :

$$\delta' = \frac{r}{n}\frac{\varepsilon_3 + m'\varepsilon_2}{1+m'},$$

r étant le rapport des sensibilités déterminé plus haut.

On a donc

$$\frac{Q'}{Q} = 1 + \frac{\delta'}{\delta}.$$

Les condensateurs sont de nouveau fermés et reliés à l'enceinte, L communiquant seul avec l'électromètre. Pour mesurer σ, on isole L et l'on fait passer CD du potentiel V au potentiel zéro. La quantité σ induite sur CD au moment de la création du champ H se trouve libérée sur L et donne à l'électromètre deux élongations successives ε'_0 et ε'_1, d'où la déviation

$$\delta_1 = \frac{\varepsilon'_1 + m\varepsilon'_0}{1+m}.$$

Le rapport $\frac{\sigma}{\sigma'}$ s'obtient en reliant L et L' fermés à l'élec-

tromètre et en portant successivement CD au potentiel V et C'D' au potentiel V'. Le rapport des élongations initiales de l'électromètre donne $\frac{\sigma}{\sigma'}$.

Le calcul de ε (n° 53) nécessite la connaissance des *rapports*

$$\frac{\sigma'}{\sigma}, \frac{Q'}{Q} \qquad \text{et} \qquad \frac{Q}{\sigma} = \frac{\delta}{\delta_1}.$$

Résultats.

62. Démonstration des lois de mobilité et de recombinaison. — Si les lois de mobilité et de recombinaison sur lesquelles est basée la démonstration de la formule

$$\frac{\varepsilon Q}{\sigma} = L\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right), \tag{1}$$

sont exactes, les valeurs de ε que l'on en déduit doivent rester constantes, quelles que soient les conditions expérimentales, pour un même gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression.

Inversement, la vérification expérimentale de cette constance fournit simultanément la démonstration des deux lois (vitesse des ions proportionnelle à l'intensité du champ et vitesse de recombinaison proportionnelle au produit des densités p et n).

Dans le cas particulier où la répartition de l'ionisation initiale n'est pas homogène, on obtient ainsi la démonstration générale de cette dernière loi où p et n sont supposés inégaux. En effet, supposons la lame AB constituée par du plomb : grâce aux rayons secondaires, l'ionisation est beaucoup plus intense dans son voisinage immédiat que dans le reste du champ. Les ions des deux signes se déplaçant en sens contraires, filtrant au travers les uns des autres, par exemple les positifs vers AB et les négatifs

vers CD, les ions négatifs provenant de la région d'ionisation intense (n grand) vont se trouver mélangés pendant la presque totalité de la filtration à des ions positifs provenant de la région d'ionisation plus faible (p petit). La formule (1) restant exacte quelle que soit la répartition initiale des ions, la constance de ε démontre, dans ce cas, la loi de recombinaison sous sa forme la plus générale.

J'ai fait un grand nombre de mesures dans l'air sec, sous la pression atmosphérique, en modifiant, dans des limites aussi étendues que possible :

1° L'intensité du champ variable avec σ;

2° L'intensité de l'ionisation variable avec Q;

3° La répartition de l'ionisation dans le gaz, en employant successivement pour AB et A'B' des lames d'aluminium qui donnent naissance à des rayons secondaires très faibles et très pénétrants, et des lames de plomb dont les rayons secondaires intenses sont absorbés en majeure partie dans le premier millimètre de gaz;

4° La distance d des lames AB et CD, l'ionisation étant d'autant plus homogène que la distance est plus faible.

Les Tableaux suivants donnent quelques-uns des nombres obtenus :

I. — *Lame d'aluminium* ($d = 1^{cm}$).

H en volts par centimètre.	σ.	Q.	$\frac{Q}{\sigma}$.	ε.
45	272	57,1	0,21	0,263
"	"	110,2	0,41	0,267
36	217,6	130,0	0,60	0,270
18	108,7	54,2	0,50	0,261
"	"	105,0	0,96	0,280
12	73,3	53,0	0,72	0,275
4	24,4	19,0	0,77	0,280
4	"	52,0	2,13	0,320

II. — *Lame de plomb* ($d = 3^{cm}$).

30	321	53,7	0,17	0,271
"	"	148,5	0,47	0,290
10	105,2	54,5	0,52	0,302
20	211,0	238,0	1,14	0,335
10	105,2	118,7	1,13	0,352

III. — *Lame de plomb* ($d = 4^{cm}$).

22,5	93,7	20,3	0,22	0,267
15	62,2	18,8	0,30	0,265
7,5	31,2	17,4	0,55	0,270

Ces nombres montrent bien que le rapport ε garde une valeur constante à condition que, comme la théorie nous l'avait fait prévoir (n° 50), le rapport $\frac{Q}{\sigma}$ reste suffisamment petit. Le Tableau I, en particulier, donne, sauf dans la dernière ligne, des valeurs très peu variables de ε, bien que le champ ait varié de 4 à 45 volts par centimètre et l'intensité d'ionisation de 19 à 130.

L'anomalie présentée par la dernière ligne est liée à la valeur considérable du rapport $\frac{Q}{\sigma}$. On a vu (n° 50) comment la valeur de ε déduite de la formule (1) doit augmenter avec ce rapport.

La cause en est dans la modification du champ produite par les ions présents dans le gaz : chacune des lames AB et CD attirant vers elle des ions de signe contraire à la charge qu'elle porte, il en résulte une diminution du champ dans la région occupée à la fois par les ions des deux signes en voie de recombinaison. La vitesse de ceux-ci diminue, et, par suite, le temps pendant lequel ils restent en présence augmente. Il en résulte un accroissement de la quantité recombinée par rapport à celle que prévoit la formule (1) qui néglige la modification du champ. On doit donc en tirer une valeur trop forte pour ε.

La théorie prévoit aussi, conformément aux résultats du Tableau II relatifs à une lame de plomb, que cet effet doit être beaucoup plus marqué dans le cas d'une ionisation non uniforme. L'expérience vient, ici encore, confirmer pleinement cette prévision.

63. Comparaison avec la valeur théorique maxima. Influence de la pression. — Dans tous les cas où la valeur de $\frac{Q}{\sigma}$ est suffisamment petite, les nombres obtenus pour ε restent compris entre 0,26 et 0,28. Si nous adoptons la valeur moyenne 0,27, nous voyons que ce nombre, qui doit représenter le *rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre des ions de signes contraires* est effectivement inférieur à l'unité. Il est voisin de $\frac{1}{4}$, de sorte que, dans l'air sec, sous la pression atmosphérique, il se produit environ une recombinaison sur quatre collisions.

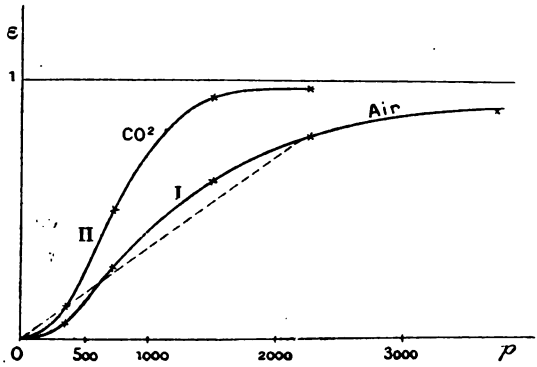
Nous avons également prévu que ce rapport ε doit aller en croissant et se rapprocher de l'unité quand la mobilité des ions diminue. Comme celle-ci varie en raison inverse de la pression, il était important de suivre les variations de ε avec la pression du gaz. J'ai fait cette étude pour l'air et le gaz carbonique jusqu'aux environs de 5^{atm}. Les résultats sont les suivants :

Air.		Gaz carbonique.	
Pression.	ε.	Pression.	ε.
mm		mm	
152	0,01	135	0,01
375	0,06	352	0,13
760	0,27	550	0,27
1550	0,62	758	0,51
2320	0,80	1560	0,95
5^{atm}	0,90	2380	0,97

Un caractère remarquable de cette variation est la rapidité avec laquelle ε diminue en même temps que la pres-

sion pour prendre une valeur extrêmement faible aux pressions voisines de $\frac{1}{3}$ d'atmosphère. L'accroissement

Fig. 23.



avec la pression devient de plus en plus lent, les valeurs semblant bien tendre vers l'unité.

64. Coefficient de recombinaison. — De la connaissance du rapport ε et des mobilités k_1 et k_2 il est facile de déduire une valeur absolue du coefficient de recombinaison α :

$$\alpha = 4\pi(k_1 + k_2)\varepsilon.$$

Les valeurs de k_1 et k_2 obtenues au Chapitre suivant (en unités électrostatiques C.G.S.) donnent ainsi :

	ε.	$k_1 + k_2$.	α.	Townsend.	Mac Clung.
Air.....	0,27	930	3200	3400	3384
Gaz carbonique.	0,51	530	3400	3500	3492

L'accord est remarquable entre mes résultats et ceux des autres expérimentateurs, étant donnée la diversité des méthodes employées pour les obtenir.

M. Mac Clung a obtenu pour l'air jusqu'à 3^{atm} une valeur constante du coefficient α. Il est facile de comparer ce résultat à ceux que j'ai obtenus pour la variation de ε

avec la pression. Les mobilités étant inversement proportionnelles à la pression p, on a

$$4\pi(k_1 + k_2) = \frac{m}{p},$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{m} p.$$

Si α était constant, on devrait obtenir pour la courbe I (*fig.* 23), représentant ε en fonction de p, une droite passant par l'origine. Il est facile de voir que la courbe expérimentale, dans la région comprise entre 0^{atm} et 3^{atm}, ne s'écarte pas notablement d'une semblable droite, et le résultat de M. Mac Clung s'explique aisément si l'on tient compte des variations du tube de Crookes dont il se servait pour ioniser le gaz, et de la petitesse des charges qu'il recueillait aux pressions inférieures à la pression atmosphérique.

CHAPITRE IV.

MESURE DES MOBILITÉS.

66. Historique. — Dans leur premier Mémoire sur l'ionisation (1), J.-J. Thomson et Rutherford ont posé nettement le problème de la mobilité des charges libérées dans un champ électrique, et indiqué une première méthode très indirecte pour mesurer la somme des mobilités des ions positifs et négatifs.

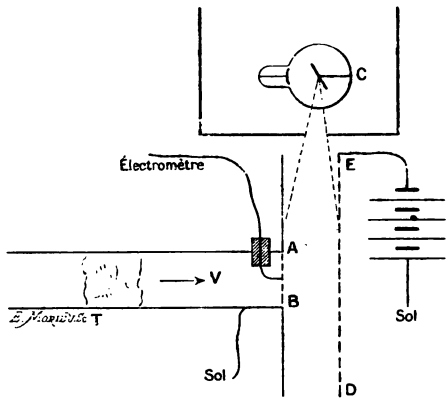
La différence des mobilités pour les ions des deux signes fut mise en évidence pour la première fois par J. Zeleny (2) qui comparait la vitesse acquise par les ions dans le champ à celle d'un courant gazeux parallèle au champ,

(1) J.-J. Thomson et Rutherford, *Phil. Mag.*, t. XLII, 1896, p. 392.
(2) J. Zeleny, *Phil. Mag.*, (5), t. XLVI, 1898, p. 120.

en se servant d'un dispositif analogue à celui de la figure 24.

Le gaz circulant dans le tube TT' avec une vitesse connue U, traversait une toile métallique isolée AB reliée à un électromètre. Entre AB et une toile métallique parallèle DE, on créait un champ X d'intensité variable au moyen d'une batterie d'accumulateurs de force électromotrice V. Si le sens de ce champ était tel que les ions

Fig. 24.



positifs produits par les rayons de Röntgen issus du tube C se déplacent vers AB, ces ions prenaient *par rapport au gaz* une vitesse d'ensemble $k_1 X$, qui, se composant avec U, donnait pour leur vitesse, par rapport à AB,

$$k_1 X - U.$$

Si X est assez faible pour que cette vitesse résultante soit négative, les ions s'éloignent de AB, et cette lame ne recueille aucune charge. Si l'on détermine, en abaissant la différence de potentiel V, la valeur du champ X_1 pour lequel AB cesse de recueillir des charges, on a

$$k_1 X_1 - U = 0.$$

En réalité, cette méthode ne se prête pas à une détermination de k_1 en valeur absolue à cause des remous que produit dans le courant gazeux la présence des toiles métalliques, mais elle permet de constater nettement la différence des mobilités. Si, en effet, on renverse le sens du champ, il est nécessaire de diminuer davantage X pour que le courant gazeux s'oppose à l'arrivée des ions négatifs ; il faut atteindre la limite X_2 telle que

$$k_2 X_2 - U = 0.$$

Les ions négatifs se déplacent donc dans le même champ plus vite que les ions positifs, et le rapport des mobilités $\frac{k_2}{k_1}$ est sensiblement égal au rapport des champs limites $\frac{X_1}{X_2}$.

Zeleny obtint ainsi un rapport voisin de 1,25 dans l'air, et très proche de l'unité dans le gaz carbonique.

La dissymétrie ainsi mise en évidence s'est trouvée pleinement confirmée par les mesures ultérieures des mobilités ainsi que par les expériences de diffusion de M. Townsend. Le phénomène déjà indiqué de la charge négative prise par un conducteur au contact d'un gaz ionisé en fournit une confirmation expérimentale directe.

Les principales méthodes mises jusqu'ici en œuvre pour mesurer les mobilités k_1 et k_2, peuvent se partager en trois groupes :

1° Les méthodes indirectes basées principalement sur la variation avec le champ du courant produit dans le gaz par une même radiation ;

2° La méthode des courants gazeux qui compare la vitesse acquise par les ions dans le champ à celle d'un courant gazeux parallèle ou perpendiculaire au champ ;

3° Les méthodes directes qui mesurent le temps mis par les ions à parcourir un espace donné dans un champ

connu. Celle que j'ai employée et qui sera exposée dans le Chapitre suivant fait partie de ce groupe.

Malgré le défaut de précision de la plupart de ces méthodes, *l'accord de leurs résultats est tout à fait frappant, étant donnée la variété des phénomènes utilisés et la variété des moyens d'ionisation.*

Cet accord démontre l'identité des ions d'origines diverses en même temps que la loi de proportionnalité entre leur vitesse et le champ électrique. Les mobilités k_1 et k_2 apparaissent comme des grandeurs fondamentales dans la théorie des ions, et l'importance de leur détermination précise est accrue par l'usage qu'en fait M. Townsend (n° 22) pour comparer la charge des ions à celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. Les divergences qui existent encore entre les résultats de cette comparaison pour différents gaz rendent nécessaire la possession de méthodes sûres pour la mesure des mobilités et des coefficients de diffusion.

71. Méthode des courants gazeux. — J'ai indiqué (n° 66) comment M. Zeleny a pu mettre en évidence la différence de mobilité des ions positifs et négatifs en comparant leur vitesse dans un champ connu à la vitesse d'un courant gazeux parallèle au champ.

Sous cette forme, la méthode ne se prête pas à la détermination des mobilités en valeur absolue, et M. Zeleny l'a modifiée en rendant le courant gazeux perpendiculaire au champ (n° 2). Au cours d'un travail très soigné (1), il en a tiré des résultats qui paraissent jusqu'ici être les plus certains.

Un tube cylindrique C (*fig.* 27) de rayon a contient un tube concentrique d'aluminium BD de rayon b, dont la portion D est isolée à partir de p et communique avec un électromètre. Une différence de potentiel V étant établie

(1) J. Zeleny, *Phil. Trans.*, t. CXCV, série A, 1901, p. 193.

entre les deux tubes, le champ, en un point situé à une distance r de l'axe commun, a pour valeur

$$X = \frac{V}{r L \frac{b}{a}}.$$

Si un faisceau étroit de rayons de Röntgen, perpendiculaire à l'axe, traverse en m la paroi de C et ionise le gaz dans une tranche mince $mnn'm'$, les ions produits se meuvent normalement à l'axe en l'absence de tout courant gazeux, et ceux qui se trouvent à la distance r prennent la vitesse

$$v = kX = \frac{kV}{r L \frac{b}{a}}.$$

Dirigeons un courant gazeux dans l'intervalle des tubes dans le sens indiqué par la flèche : les ions vont se trouver entraînés vers la portion D et leurs trajectoires auront pour équation différentielle, si u est la vitesse du courant gazeux à la distance r de l'axe,

$$\frac{dx}{dr} = \frac{u}{v},$$

d'où

$$dx = \frac{L \frac{b}{a}}{kV} u r \, dr.$$

Les ions partis du point m et se dirigeant vers B sont ceux qui atteindront le tube BD à la plus grande distance de n. Cette distance sera

$$x = \frac{L \frac{b}{a}}{kV} \int_a^b u r \, dr.$$

La vitesse moyenne U du courant gazeux se déduit de l'observation du volume de gaz qui circule dans le tube en un temps donné; d'autre part, elle a pour expression

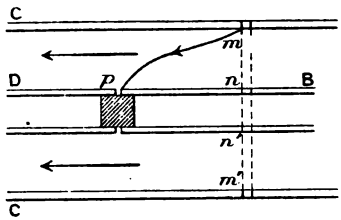
$$U = \frac{2}{b^2 - a^2} \int_a^b u r \, dr,$$

donc

$$x = \frac{U(b^2 - a^2)}{2kV} L\frac{b}{a}.$$

Si l est la distance connue np, x est égal à l pour une valeur de V telle qu'une diminution très faible de la différence de potentiel suffise pour faire recueillir à D une

Fig. 27.



partie des ions issus de m. Si donc V est la valeur de la différence de potentiel au-dessous de laquelle l'électromètre relié à D commence à dévier, on aura

$$k = \frac{U(b^2 - a^2)}{2Vl} L\frac{b}{a}.$$

Plusieurs difficultés se présentent dans l'application de cette méthode.

En premier lieu, l'ionisation n'est pas localisée dans la zone étroite que traversent les rayons primaires : les métaux et même le gaz qu'ils traversent donnent naissance à des rayons secondaires que M. Zeleny a réduits autant que possible en couvrant d'aluminium la région du tube C traversée par les rayons; l'expérience a montré que la substitution d'étain à l'aluminium modifiait les chiffres obtenus de 2 à 3 pour 100. L'erreur doit être beaucoup plus faible dans le cas de l'aluminium.

En second lieu, la présence des ions dans le gaz modifie le champ dans l'intervalle des tubes, et la formule employée ne tient pas compte de cette modification. Pour la

diminuer autant que possible, M. Zeleny a employé des rayons de faible intensité. Cependant, les valeurs obtenues pour k varient encore avec la vitesse du courant gazeux, k variant à peu près linéairement en fonction du temps T mis par le gaz à passer de n en p (*fig.* 27). Si l'on porte ce temps T en abscisses et k en ordonnées, les points fournis par l'expérience se trouvent sensiblement sur une droite que M. Zeleny prolonge jusqu'à l'axe $T = 0$ pour obtenir la valeur définitive de k.

Il y a là une cause d'incertitude assez grave. M. Zeleny considère ses résultats comme exacts à environ 5 pour 100 près.

Enfin, la méthode du courant gazeux ne permet pas d'opérer dans des conditions variées de pression ou de température. Elle nécessite, d'autre part, un volume de gaz assez considérable.

La méthode directe que je décrirai au Chapitre suivant me semble être à l'abri de toutes ces difficultés.

Voici les chiffres donnés par M. Zeleny en unités électrostatiques C. G. S. :

Gaz.	k_1.	k_2.	$\frac{k_2}{k_1}$.	Température
				°
Air sec.....	408	561	1,375	13,5
» humide.....	411	453	1,10	14
Oxygène sec.....	408	540	1,32	17
» humide.....	387	456	1,18	16
Gaz carbonique sec.....	228	243	1,07	17,5
» humide.	246	225	0,915	17
Hydrogène sec.....	2010	2385	1,19	20
» humide.....	1590	1680	1,05	20

72. Méthodes directes. — Un premier essai de mesure directe du temps mis par les ions à parcourir une distance d dans un champ connu X fut tenté par Rutherford au début de ses recherches sur les mobilités (1). Le

(1) E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLIV, 1897, p. 429.

gaz situé entre deux lames parallèles AB et CD (*fig.* 28) était ionisé par un faisceau de rayons de Röntgen passant seulement dans la moitié de l'intervalle des lames. Aucun champ n'existant d'abord entre AB et CD, Rutherford laissait passer les rayons pendant un certain temps et admettait que, seule, la portion du gaz traversée par les rayons contenait des ions.

La lame AB étant reliée à un électromètre, un pendule tombant d'une hauteur connue coupait le circuit de la

Fig. 28.

bobine productrice des rayons, établissait un champ X entre AB et CD et, un temps connu t après, coupait la communication de AB avec l'électromètre.

Si l'on admet que celui-ci commence à dévier seulement quand les ions venant de MN ont atteint AB, le temps qu'ils mettent pour parcourir la distance d est déterminé en modifiant t et cherchant le moment où doit être coupé le circuit de l'électromètre pour que celui-ci cesse de prendre une déviation permanente.

Cette méthode est sujette à de nombreuses difficultés : ionisation par les rayons secondaires, modification du champ, incertitude sur l'instant de l'arrivée des premiers ions, la lame AB pouvant subir l'influence électrostatique

d'ions présents dans le gaz avant d'être atteinte par eux. Aussi M. Rutherford n'a-t-il pu mettre en évidence, par ce moyen, la différence de mobilité des ions des deux signes. La valeur moyenne qu'il a obtenue est

$$k = 480$$

dans l'air sous la pression normale, par application de la formule

$$d = k\mathrm{X}t,$$

$$k = \frac{d}{\mathrm{X}t} = \frac{d^2}{\mathrm{V}t}.$$

73. Seconde méthode. Influence de la pression. — Une autre méthode directe, *applicable seulement dans le cas où la source d'ionisation ne produit que des ions d'un seul signe,* a été appliquée d'abord par Rutherford au cas des ions négatifs que produit le phénomène de Hertz (1), le champ restant assez faible pour qu'aucune ionisation supplémentaire ne résulte du choc des corpuscules émis par le métal contre les molécules du gaz (n° 36).

La méthode, susceptible d'une plus grande précision que la précédente, consiste à créer le champ dans lequel se meuvent les ions au moyen d'une différence de potentiel alternative $\mathrm{V} = \mathrm{V}_0 \sin\omega t$ entre la lame de zinc AB et la toile métallique parallèle CD que traverse la lumière ultra-violette; CD est reliée à un électromètre.

Pendant la demi-période pour laquelle AB s'électrise négativement, les ions négatifs qu'elle émet parcourent un chemin

$$k_2 \frac{\mathrm{V}_0}{d} \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} \sin\omega t\, dt = \frac{2k_2\mathrm{V}_0}{\omega d}$$

et reviennent en arrière jusqu'à leur point de départ AB pendant la demi-période suivante. *De sorte que* CD *cessera*

(1) E. Rutherford, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, t. IX, 1898, p. 410.

d'être atteinte par les ions et, par suite, l'électromètre de dévier, si l'on a

$$d = \frac{2k_2 V_0}{\omega d},$$

$$k_2 = \frac{\omega d^2}{2V_0} = \frac{\pi d^2}{TV_0}.$$

On faisait croître la distance des lames AB et D jusqu'à la plus petite valeur d pour laquelle l'électromètre restait au zéro pendant le passage des rayons ultra-violets.

La valeur ainsi obtenue dans l'air, $k_2 = 430$, paraît un peu faible.

Cette méthode a permis d'opérer sous pression variable et a donné une *mobilité variant sensiblement en raison inverse de la pression.* Voici le Tableau des valeurs obtenues :

P en millimètres de Hg.	k_2.	$k_2 P$.
765	430	329×10^3
323	1008	325×10^3
162	2190	355×10^3
140	2340	328
95	3570	339
58	6090	353
34	10080	343

Un résultat analogue a été obtenu par M. Townsend pour le coefficient de diffusion des ions produits par les corps radio-actifs (1) :

P.	D_1.	D_2.	$P \times D_1$.	$P \times D_2$.
772	0,0317	0,0429	24,5	33,0
550	0,0420	0,0542	23,1	29,8
400	0,0578	0,078	23,1	31,2
300	0,078	0,103	23,4	30,9
200	0,118	0,155	23,6	31,0

(1) J. Townsend, *Phil. Trans.*, (A), t. CXCV, 1901, p. 259.

Dans le Chapitre suivant, j'examinerai de plus près cette relation entre la mobilité et la pression, ainsi que ses conséquences.

La méthode d'inversion du champ a été appliquée par Rutherford au cas des charges positives émises par une lame de platine portée au rouge (1). Si la température n'est pas trop élevée, le gaz ne subit aucune ionisation au contact de la lame. Au lieu d'employer une force électromotrice sinusoïdale, il a été fait usage d'un commutateur tournant qui inversait le champ à intervalle connu en lui laissant une intensité constante pendant chaque demi-période. Le phénomène est ici compliqué par le défaut d'uniformité de la température du gaz, qui rend très variable la mobilité des ions. Les résultats obtenus restent de même ordre que ceux fournis par les autres méthodes.

74. Résultats généraux. — Le point le plus saillant de l'exposé qui précède est l'extrême variété des moyens mis en œuvre pour atteindre la mobilité des ions. Tous les phénomènes qui accompagnent l'ionisation des gaz (modification du champ, variations de pression) ont fourni le principe de méthodes indirectes, et tous les résultats sont assez concordants pour venir confirmer, d'une manière frappante, l'image que fournit la théorie des ions.

Je vais exposer maintenant une méthode directe qui me paraît susceptible de plus de précision que les méthodes précédentes.

CHAPITRE V.

NOUVELLE MÉTHODE.

75. Principe. — Grâce à la sensibilité de la méthode électrométrique décrite au Chapitre III, il est possible de n'employer, pour créer l'ionisation, que les rayons de

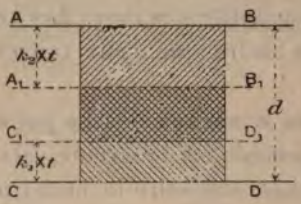
(1) E. Rutherford, *Phys. Rev.*, t. XIII, 1901, p. 321.

Röntgen provenant d'*une seule décharge* d'une bobine dans un tube de Crookes. La durée extrêmement courte de cette décharge ($\frac{1}{10000}$ de seconde environ) *permet de suivre le déplacement ultérieur des ions libérés dans un champ électrique, et d'en déduire une méthode directe de mesure des mobilités* pour les ions des deux signes, dans des conditions variées.

J'ai utilisé dans ce but les appareils d'ionisation décrits au n° 56.

Les rayons de Röntgen provenant du tube et passant à travers la lame d'aluminium plane CD (*fig.* 29), ainsi

Fig. 29.



que les rayons secondaires qu'ils produisent sur CD et sur la lame métallique parallèle AB, ionisent le gaz compris entre ces lames. Si un champ X y existe, les ions positifs se déplaceront dans le sens du champ, vers AB par exemple, avec la vitesse d'ensemble $k_1 X$, et les ions négatifs en sens inverse avec la vitesse $k_2 X$.

L'ionisation étant pratiquement instantanée, il est facile de suivre le déplacement ultérieur des ions des deux signes produits dans le gaz, *en renversant le champ* X, *un temps variable t après le passage de la radiation et en cherchant comment varie avec t la quantité totale d'électricité recueillie par* AB.

Si, par exemple, le champ initial est d'un sens tel que les ions positifs se déplacent vers AB, cette quantité totale se compose :

1° Des charges portées par les ions positifs recueillis par AB pendant le temps t, avant le renversement du champ. Si l'ionisation est assez faible (n° 50) pour que le champ X ne soit pas modifié sensiblement par la présence des charges dans le gaz (j'ai toujours réalisé cette condition), ces ions positifs sont ceux que l'ionisation a créés dans une couche d'épaisseur $k_1 X t$ au voisinage immédiat de AB, puisque tous les ions positifs se sont déplacés vers AB de cette quantité;

2° Des charges portées par les ions négatifs encore présents dans le champ au moment du renversement : tous les ions négatifs se sont déplacés vers CD de la quantité $k_2 X t$, et ceux qui n'ont pas été recueillis par cette lame sont compris entre $A_1 B_1$ et CD.

Au moment du renversement du champ, ils reviennent en arrière et sont définitivement recueillis par AB.

C'est la somme algébrique de ces charges positive et négative qui donne la charge totale recueillie par AB.

Représentons par

$$q_0 = f(z)$$

les quantités égales d'électricité positive et négative libérées par la radiation entre AB et un plan parallèle situé à la distance z. Si d est la distance entre AB et CD, la quantité totale libérée dans le gaz est

$$Q_0 = f(d).$$

Négligeons momentanément l'effet produit par la recombinaison, sur lequel je reviendrai au n° 79.

Les ions positifs recueillis par AB pendant le temps t, compris initialement entre AB et un plan parallèle à la distance $z = k_1 X t$, portent la charge

$$q = f(k_1 X t).$$

Les ions négatifs qui subsistent dans le champ entre

$A_1 B_1$ et CD au moment du renversement, et qui se sont déplacés de $k_2 X t$, étaient initialement contenus entre AB et le plan

$$z = d - k_2 X t;$$

ils portent la charge, en grandeur et en signe,

$$q' = -f(d - k_2 X t).$$

Donc la charge totale recueillie par AB est

$$Q = f(k_1 X t) - f(d - k_2 X t).$$

La fonction $f(z)$ doit être supposée nulle pour les valeurs négatives de z, constante et égale à Q_0 pour les valeurs de z supérieures à d.

76. Cas de l'ionisation uniforme. — Pour rendre plus claire l'étude de la variation de Q avec t, supposons d'abord l'ionisation uniforme entre AB et CD. La fonction $f(z)$, nulle pour z négatif, devient

$$f(z) = Q_0 \frac{z}{d}$$

entre o et d, puis reste constante et égale à Q_0 pour les valeurs de z supérieures à d.

La variation de Q est représentée dans ce cas par la ligne brisée I (*fig.* 30). Subdivisons la variation de t en quatre intervalles :

1° $t < 0$,

$f(k_1 X t)$ est nul,

$f(d - k_2 X t)$ égal à Q_0,

donc

$$Q = -Q_0.$$

Ici le renversement du champ a lieu avant le passage de la radiation et AB recueille, à la recombinaison près, tous les ions négatifs libérés dans le gaz.

2° $o < t < \frac{d}{k_2 X}$,

$$f(k_1 X t) = \frac{Q_0}{d} k_1 X t,$$

$$f(d - k_2 X t) = Q_0 - \frac{Q_0}{d} k_2 X t.$$

$$Q = \frac{Q_0}{d}(k_1 + k_2) X t - Q_0.$$

Q, dans cet intervalle, est représenté par la droite MN. Un premier coude se produit en M quand le renversement du champ a lieu au moment même où passe la radiation.

Le renversement du champ a lieu ici avant que tous les ions négatifs, les plus mobiles, aient été recueillis par CD; la condition est

$$k_2 X t < d, \qquad t < \frac{d}{k_2 X}.$$

3° $\frac{d}{k_2 X} < t < \frac{d}{k_1 X}$,

$$f(k_1 X t) = \frac{Q_0}{d} k_1 X t,$$

$$f(d - k_2 X t) = o,$$

$$Q = \frac{Q_0}{d} k_1 X t.$$

Q est représenté dans cet intervalle par une nouvelle droite NP passant par l'origine et de coefficient angulaire différent de celui de la droite MN. *Donc un second coude se produit en* N *pour*

$$t = \frac{d}{k_2 X}$$

au moment où tous les ions négatifs ont été recueillis par CD *avant le renversement du champ.*

Dans tout l'intervalle NP, le renversement du champ

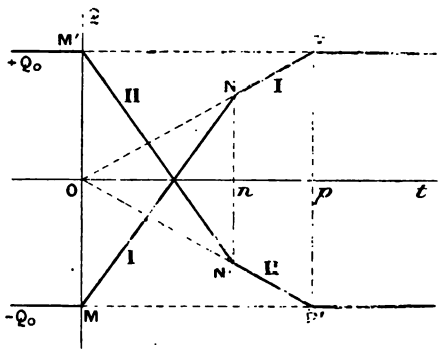
se produit donc après que tous les ions négatifs ont été recueillis par CD, mais avant que tous les positifs soient arrivés sur AB.

4° $t > \frac{d}{k_1 X}$,

$$f(k_1 X t) = Q_0,$$
$$f(d - k_2 X t) = 0,$$
$$Q = Q_0.$$

Un troisième coude se produit en P *au moment où tous les ions positifs ont été recueillis par* AB *avant le renversement du champ.*

Fig. 30.



Un changement de sens du champ initial donne pour Q la ligne brisée II avec les coudes M′, N′ et P′ correspondant aux mêmes valeurs de t que M, N et P. Cette ligne est, l'ionisation étant uniforme, exactement symétrique de la précédente.

La détermination des mobilités k_1 et k_2 s'obtient en faisant varier l'instant du renversement par rapport à celui du passage de la radiation, principalement au voisinage des trois coudes, de manière à connaître les distances relatives

des trois points O, n et p. J'indiquerai plus loin comment ces instants peuvent se déterminer avec précision.

77. Influence de la modification du champ. — J'ai montré au Chapitre III (n° 50) comment il est possible, dans le cas d'une ionisation uniforme, de trouver une limite supérieure de l'effet produit sur le champ par les charges présentes dans le gaz. Il est facile de montrer, par un raisonnement analogue, que le temps mis par un ion pour parcourir la distance d est augmenté dans un rapport certainement inférieur à

$$\frac{Q_0}{12\sigma}.$$

Or $\frac{Q_0}{\sigma}$ dans mes expériences de mobilité est toujours resté compris entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{20}$. On peut donc négliger l'erreur qui résulte de la présence des charges.

78. Influence de la diffusion. — Pendant le déplacement des ions, la surface plane A_1B_1, par exemple, est une surface de discontinuité pour la densité des charges négatives présentes dans le gaz. Cette discontinuité doit s'atténuer par diffusion des ions négatifs de la région inférieure vers la région supérieure, d'autant plus qu'il s'est écoulé plus de temps depuis le passage de la radiation. Il en résultera une diminution de la netteté des coudes en N et en P, d'autant plus marquée que le champ X sera plus faible.

La position des coudes reste cependant bien déterminée. Ainsi que l'indique la courbe expérimentale (*fig.* 31), il suffit de déterminer un certain nombre de points sur les deux portions sensiblement rectilignes de la courbe avant et après le coude, et de prolonger celles-ci jusqu'à leur intersection. La courbe montre avec quelle netteté se produit en N le changement de coefficient angulaire.

De plus, l'indication donnée au n° 25 permet de prévoir de quel ordre est l'effet dû à la diffusion. La distance d a

toujours été voisine de 30^{mm} ou 40^{mm}, et j'ai montré qu'une couche de passage épaisse de 1^{mm} remplaçant la discontinuité A_1B_1 est traversée par diffusion avec la vitesse moyenne que produit un champ d'environ $\frac{1}{1500}$ alors que les champs employés dans la mesure des mobilités ont été en moyenne égaux à 60 volts par centimètre, ou $\frac{1}{5}$, c'est-à-dire 300 fois plus grands.

Le phénomène de la diffusion ne paraît donc pas devoir occasionner d'erreur sensible, dans ces conditions, sur la mesure des mobilités.

79. Effet de la recombinaison. Courbe expérimentale. — La recombinaison, négligée jusqu'ici, aura pour effet de remplacer Q_0 par une quantité Q_1 légèrement inférieure; la différence sera faible (n° 50) étant donnée la faible valeur de $\frac{Q_0}{\sigma}$.

De plus, la quantité recombinée totale entre M et N sera toujours plus grande que $Q_0 - Q_1$. Supposons, en effet, que la filtration des deux couches d'ions positifs et négatifs soit complète avant le renversement du champ (n° 49). La quantité recombinée pendant cette filtration est $Q_0 - Q_1$. Si le renversement a lieu à ce moment, les ions des deux signes qui subsistent dans le champ doivent rebrousser chemin, et une filtration nouvelle a lieu, qui donne lieu à une nouvelle recombinaison. La quantité recombinée totale est donc supérieure à $Q_0 - Q_1$.

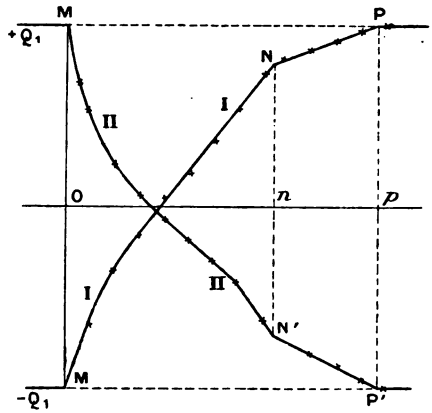
Il en résulte à partir du point M une diminution de Q un peu plus rapide en valeur absolue que ne l'indique la variation théorique (*fig.* 30). La courbe doit donc s'incurver, comme l'indique la courbe expérimentale I (*fig.* 31) relative à l'air sec sous la pression de $7^{cm},5$ de mercure avec

$$d = 4^{cm},15, \qquad V = Xd = 185 \text{ volts}.$$

Sous cette faible pression, l'absorption des rayons secondaires est assez faible pour que l'ionisation soit sensiblement uniforme.

La courbe II est obtenue en inversant le champ initial,

Fig. 31.



et l'on peut constater que les coudes dans les deux courbes correspondent bien aux mêmes valeurs de t.

La recombinaison ne changera naturellement pas la position des discontinuités N et P.

Courbe I.		Courbe II.	
t.	Q.	t.	Q.
0,0	— 90	0,0	+ 90
0,0005	— 58	0,0005	+ 47,5
0,0010	— 31	0,0010	+ 22
15	— 14	15	+ 5
20	+ 4	20	— 6
25	+ 18	25	— 17
30	+ 33	30	— 27,5
35	+ 49	35	— 37
40	+ 66	40	— 57
45	+ 74	45	— 68
50	+ 78	50	— 74
55	+ 83	55	— 80
60	+ 87,5	60	— 86
65	+ 90	65	— 90

80. Cas de l'ionisation non uniforme. — Si l'ionisation n'est pas uniforme, si par exemple AB est une lame

le plomb créant par ses rayons secondaires une ionisation intense dans son voisinage immédiat, les courbes I et II (*fig.* 32) cessent d'être symétriques par rapport à O*t* et *accusent avec une netteté particulière les coudes* N *et* P'. Il suffit, pour s'en rendre compte, de se placer dans le cas extrême où l'ionisation serait localisée tout entière au voisinage immédiat de AB. Si les ions négatifs se déplacent initialement vers CD, les ions positifs seront recueillis immédiatement par AB, et à partir du moment où tous les ions négatifs auront été recueillis par CD, avant le renversement, celui-ci ne produira plus aucun effet et Q restera constant et égal à Q_1 ; le coude N subsistera seul.

Les courbes expérimentales I et II (*fig.* 32) montrent la netteté des coudes N et P' dans le cas de l'ionisation non uniforme. Elles sont relatives à l'air sous la pression de 76^{cm} de mercure avec

$$d = 4^{cm},15, \qquad V = Xd = 185^{volts}$$

Courbe I.		Courbe II.	
t.	Q.	*t.*	Q.
0,0	—97,2	0,00	+97,0
0,005	—51,1	0,005	+47,5
0,0099	—27,3	0,0099	+20,3
0,0147	—15,8	0,0147	+ 8,7
0,0194	— 9,0	0,0194	+ 0,9
0,0240	— 1,8	0,0240	— 4,8
0,0286	+ 1,2	0,0286	— 9,5
0,0328	11,2	0,0328	—14,0
0,0370	25,2	0,0370	—20,1
0,0412	28,2	0,0412	—26,0
0,0456	51,7	0,0456	—34,1
0,0497	74,0	0,0497	—43,5
0,0528	90,2	0,0528	—51,1
0,0578	96,0	0,0578	—64,5
		0,0617	—78,5
		0,0655	—92,5
		0,0672	—95,5
		0,0680	—97,0

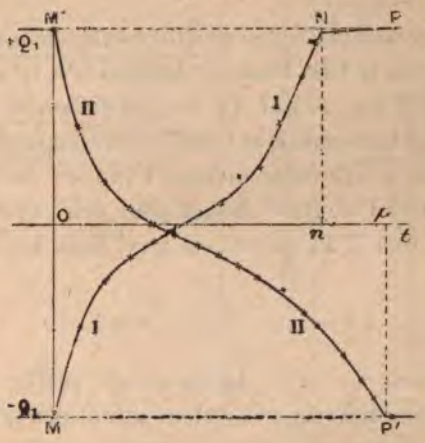
J'ai utilisé le plus souvent l'ionisation non uniforme pour augmenter la netteté des coudes et obtenir les points O, p, n, avec la plus grande précision possible.

81. RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — Les courbes des figures 31 et 32 ont pu être obtenues entièrement grâce à une constance particulièrement favorable du tube producteur des rayons de Röntgen. Mais il importe de n'avoir pas à compter sur cette constance dans la détermination des points O, p et n.

J'ai employé dans ce but une méthode de zéro analogue à celle du Chapitre III.

Pour obtenir exactement le point O correspondant à l'instant où se produit le coude M, il suffit de remarquer qu'au voisinage de M (courbe I, *fig.* 32) la quantité

Fig. 32.



recueillie par AB est voisine de $-Q_1$. Si AB est reliée à une lame identique A'B' (*fig.* 33) recueillant $+Q_1$ grâce à un champ constant égal à X et de sens inverse au champ initial dans ABCD, l'électromètre relié au système AB, A'B' restera au zéro tant que t sera négatif, et commencera à dévier dès qu'on aura dépassé le coude M.

Pour déterminer n, en étudiant la courbe I au voisinage du coude N, pour lequel la quantité recueillie par AB est voisine de Q_1, il suffit d'inverser le champ dans A'B' pour lui faire recueillir $-Q_1$, de sorte que l'électromètre prend au voisinage de N une faible déviation qui varie brusquement quand on traverse N. Il suffit de déterminer quelques points de part et d'autre pour obtenir le coude avec précision.

La détermination de P' (courbe II, *fig.* 32) se fait de la même manière en donnant un sens convenable au champ dans l'appareil d'ionisation A'B'C'D'.

L'ensemble de la disposition expérimentale est représenté figure 33. Les indications relatives au système producteur de rayons RT, aux appareils d'ionisation ABCD, A'B'C'D' et à l'électromètre E ont été données au Chapitre III.

Il est nécessaire ici de connaître exactement la distance des lames AB et CD. Pour la déterminer, le système des tubes T T_1 (*fig.* 21) et du disque d'ébonite a été placé sur un plan horizontal, et l'on a relevé au cathétomètre la distance de la face inférieure de l'anneau de garde M au plan de base. J'ai ainsi obtenu pour deux systèmes différents de tubes T T_1 qui m'ont servi dans les mesures de mobilités :

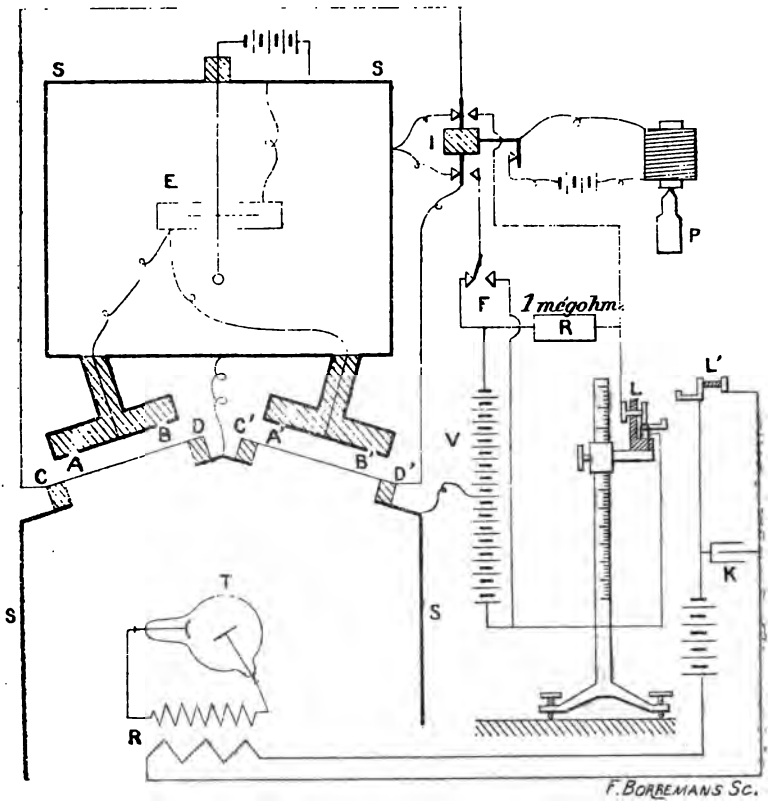
$$d = 4,15 \qquad \text{et} \qquad d = 3,21.$$

82. Mesure de t. — Après divers essais, je me suis adressé, pour mesurer t en valeur absolue, à la chute libre d'un poids P que maintient suspendu un électro-aimant, et qui tombe dès qu'on coupe le circuit de celui-ci. Dans sa chute, P rencontre un *levier fixe* L' qui coupe le primaire de la bobine R et fait passer la décharge dans le tube T. Comme je l'ai indiqué au numéro 55, l'étincelle de rupture peut être supprimée complètement en L', grâce à l'emploi d'un condensateur K de grande capacité ; j'ai

ainsi obtenu beaucoup plus de régularité dans l'intensité des décharges successives.

P rencontre également le levier L mobile sur la tige d'un cathétomètre et qui sert à produire le renversement du champ en ABCD un temps variable t après le passage de

Fig. 33.



la radiation. L' restant fixe, sans qu'on ait à s'occuper de sa position par rapport à L, il suffit, pour déterminer les points O, n et p, de chercher sur le cathétomètre les positions de L qui fournissent les coudes M, N et P' (*fig.* 32)

par les méthodes de zéro indiquées au paragraphe précédent. Si h_0, h_2, h_1 sont les distances parcourues par P avant de rencontrer L dans ces trois positions, on a :

$$On = t_2 = \sqrt{\frac{2h_2}{g}} - \sqrt{\frac{2h_0}{g}}, \qquad k_2 = \frac{d^2}{\sqrt{t_2}},$$

$$Op = t_1 = \sqrt{\frac{2h_1}{g}} - \sqrt{\frac{2h_0}{g}}, \qquad k_1 = \frac{d^2}{\sqrt{t_1}}.$$

Les quantités dont dépend la précision des mesures de t_1 et t_2 sont les différences $h_1 - h_0$ et $h_2 - h_0$ qui sont directement fournies par le cathétomètre avec toute l'exactitude requise. La distance du point de départ de P à une position initiale quelconque de L a besoin d'être déterminée avec une précision moindre et a été mesurée directement avec une règle. J'ai d'ailleurs fait varier cette distance dans d'assez larges limites suivant la grandeur des temps à mesurer pour changer la vitesse acquise par P quand il atteint la région où L doit être déplacé.

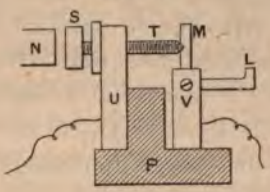
Les temps à mesurer ont varié entre $\frac{1}{200}$ et $\frac{1}{10}$ de seconde : une hauteur de chute de 50^{cm} fait acquérir à P une vitesse d'environ 3^m par seconde, et fait correspondre par suite à un intervalle de $\frac{1}{10000}$ de seconde un déplacement de L de $\frac{1}{3}$ de millimètre largement appréciable sur le cathétomètre.

Le poids P, d'environ 250^g, est en acier doux; sa base inférieure est plane et son sommet en forme de cône aigu dont la pointe s'engage dans une petite cavité conique que porte la base inférieure du noyau de l'électro-aimant. Cette disposition permet de ramener toujours P dans la même position initiale réglée de manière que le poids, dans sa chute, heurte aussi légèrement que possible les leviers L et L'. Une solide poche de toile, portée par un support indépendant, et non représentée sur la figure, reçoit le poids P après sa chute.

83. Les leviers interrupteurs. — Les leviers L et L'

sont analogues à ceux qu'a employés M. Webster (¹) dans ses mesures directes de la période des oscillations électriques. L'un deux est représenté figure 34. Le levier L est constitué par une équerre d'acier mobile entre pointes portant en M un petit contact de platine qui s'appuie

Fig. 34.



contre un contact analogue porté par l'extrémité de la vis de fer ST. Celle-ci est aimantée par un petit électro-aimant N maintenu à distance et dont la position est réglée de manière que l'attraction entre T et M surpasse à peine la force nécessaire pour équilibrer l'action de la pesanteur qui tend à faire basculer L, de sorte qu'un effort très minime est nécessaire pour produire l'interruption.

Un support d'ébonite P isole les deux montants de cuivre U et V reliés par des fils au circuit extérieur.

84. Renversement du champ. — Nous verrons plus loin comment le basculeur représenté en I (*fig.* 33) permet d'effectuer simultanément les diverses opérations que comporte la détermination d'un point des courbes expérimentales. Dans sa position initiale représentée sur la figure 33 [où les connexions sont celles qui correspondent à la détermination du coude P' *fig.* 32)], I maintient CD et C'D' au potentiel zéro (potentiel de l'enceinte S). Un déplacement de I de gauche à droite fait tomber le poids P et simultanément établit en ABCD et

(¹) Webster, *Phys. Rev.*, t. VI, 1898, p. 297.

A'B'C'D' des champs de sens contraires, CD communiquant, par l'intermédiaire de L, avec le pôle positif de la batterie d'accumulateurs V. Celle-ci, dont le milieu est à l'enceinte S, est fermée sur une grande résistance R de 100000 ohms ou 1 mégohm, suivant la grandeur de V.

Au moment où P vient rencontrer L, le circuit VLR est coupé et CD communique maintenant par l'intermédiaire de R avec l'autre pôle de la batterie V, de sorte que CD passera du potentiel $+V$ au potentiel $-V$. Si la résistance R est dépourvue de self-induction, et si C est la capacité de la ligne RCD, on sait que le potentiel de CD est représenté à partir du moment de l'interruption en L par l'expression

$$v = V\left[2\varepsilon^{-\frac{t}{CR}} - 1\right];$$

v changera de signe pour

$$\varepsilon^{-\frac{t}{RC}} = \frac{1}{2},$$

c'est-à-dire pour une valeur de t inférieure à CR.

CR représente donc une limite supérieure du temps nécessaire après le choc de P contre L pour réaliser en ABCD le changement de sens du champ.

La capacité C, mesurée directement, est toujours voisine de 300 unités électrostatiques; pour $R = 100000$ ohms ou

$$\frac{10^5 \times 10^9}{9 \times 10^{20}} \text{ unités électrostatiques,}$$

on a

$$CR = \frac{300 \times 10^{14}}{9 \times 10^{20}} = 3 \times 10^{-5} \text{ secondes.}$$

C'est un temps négligeable par rapport à ceux que j'ai eus à mesurer; on peut donc considérer le renversement du champ comme instantané. Une durée finie de ce renversement aurait pour effet, comme la diffusion, d'atténuer

les coudes sans changer notablement les positions relatives des trois points o, n, p.

85. Emploi de l'électromètre. — Au moment où les champs sont créés en ABCD et A′B′C′D′, aussi bien qu'au moment où le champ est renversé en ABCD, l'influence électrique sur AB et A′B′ tend à faire prendre à l'électromètre des déviations considérables, puisque les quantités σ induites sur AB ou A′B′ sont grandes par rapport aux quantités Q_0 libérées par l'ionisation, et sur lesquelles portent les mesures. Celles-ci ne s'en trouvent cependant pas gênées : la période d'oscillation de l'électromètre étant longue (15 secondes environ), celui-ci n'a pas le temps de dévier notablement entre la création ou le renversement du champ et le moment où, la chute de P étant finie, le basculeur I est ramené rapidement dans sa position initiale, portant de nouveau CD et C′D′ au potentiel zéro. La variation finale de potentiel de l'électromètre relié à AB et A′B′ est due seulement aux charges recueillies par les deux lames à travers le gaz. L'impulsion subie par l'électromètre le fait osciller autour de sa position d'équilibre finale, et celle-ci se déduit de la lecture de deux élongations successives qui ne dépassent jamais les limites de l'échelle. Les impulsions subies par l'électromètre pendant la manœuvre du basculeur n'influent aucunement sur la position d'équilibre finale et modifient seulement l'amplitude des oscillations effectuées autour d'elle.

Voici, par exemple, le résultat de plusieurs mesures successives faites pour la détermination d'un même point avec des élongations ε_1, ε_2 variables suivant le temps qu'a duré la manœuvre du basculeur. La position d'équilibre δ qu'on en déduit reste suffisamment fixe.

ε_1.	ε_2.	$\delta = \frac{\varepsilon_2 + m\varepsilon_1}{1+m}$.
145,0	365,5	306,5
87,0	413,0	305,0
163,5	376,5	306,0

86. Marche d'une expérience. — La position du tube de Crookes est d'abord réglée de manière à produire des ionisations identiques dans les deux appareils. Le levier L étant placé de manière que t soit très grand pour que le renversement ait lieu après que tous les ions sont recueillis en ABCD, et les connexions étant celles de la figure 33, il faut que la chute du poids fasse seulement osciller l'électromètre autour de sa position d'équilibre initiale.

Détermination de p. — S'il s'agit, par exemple, de déterminer p en étudiant la courbe II (*fig.* 32) au voisinage du coude P', les opérations à effectuer sont les suivantes :

1° L'électromètre primitivement relié à l'enceinte est isolé au moyen du levier de manœuvre I (*fig.* 33);

2° Le courant primaire est établi dans la bobine R;

3° La chute du poids P est provoquée par rupture du circuit de l'électro-aimant;

4° CD est relié au pôle positif, C'D' au pôle négatif de la batterie V.

Le basculeur I est disposé de manière que les opérations 2°, 3° et 4° sont effectuées simultanément dans son déplacement;

5° P rencontre L' et provoque le passage de la radiation;

6° P rencontre L et renverse le champ dans ABCD; il en résulte une impulsion à l'électromètre qui n'a pas le temps de faire sortir l'image de l'échelle avant que le basculeur ait été ramené dans sa position initiale;

7° Dès que l'on a entendu tomber le poids P dans le sac destiné à le recevoir, on ramène le basculeur dans sa position initiale; à ce moment les ions créés dans le gaz ont largement eu le temps d'être complètement recueillis par AB ou A'B'.

L'électromètre oscille autour de sa position d'équilibre

finale et on lit seulement les deux premières élongations.

On répète ces opérations pour chaque position du levier L. S'il est primitivement placé très bas, et si on le monte progressivement, une position est atteinte pour laquelle l'électromètre commence à prendre une déviation permanente : on a franchi le coude P', et la détermination de quelques déviations pour des positions de L situées de part et d'autre permet d'obtenir p avec précision.

Détermination de O. — Il suffit de changer la connexion en F (*fig.* 33) pour changer le sens du champ en A'B'C'D' et de remonter L au-dessus de L', puis de l'abaisser ensuite en cherchant pour quelle position l'électromètre commence à prendre une déviation permanente.

n se détermine exactement comme p après qu'on a changé le sens du champ initial en ABCD.

87. Résultats. — J'ai eu surtout pour but, dans les expériences effectuées jusqu'ici au moyen de cette méthode, de l'utiliser pour suivre pas à pas le déplacement des ions à l'intérieur du champ après le passage de la radiation et de vérifier que l'allure des courbes obtenues concorde exactement avec ce que la théorie des ions nous permet de prévoir.

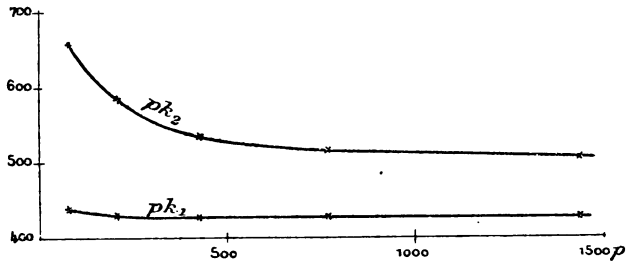
Il est également facile de l'utiliser pour déterminer les mobilités en valeur absolue, dans des conditions de précision que je crois supérieures à celles des méthodes précédemment décrites.

Son emploi exige que l'ionisation du gaz soit produite en un temps très court par rapport à la durée du déplacement des ions : elle semble donc n'être applicable qu'à l'ionisation par les rayons de Röntgen en n'utilisant qu'une seule décharge dans un tube de Crookes.

88. Influence de la pression. — J'ai mesuré les mobilités dans l'air sec pour des pressions comprises entre 7,5 et 143^{cm} de mercure. Les résultats moyens

sont donnés par les courbes (*fig.* 35) où l'on a porté les

Fig. 35.



pressions p en abscisses, et en ordonnées les produits pk_1 et pk_2

p.	k_1.	$\frac{pk_1}{76}$.	p.	k_2.	$\frac{pk_2}{76}$.
7,5	4430	437	7,5	6560	647
20,0	1634	430	20,0	2204	580
41,5	782	427	41,5	994	530
76,0	420	420	76,0	510	510
143,5	225	425	142,0	270	505

Les nombres obtenus vérifient bien pour les ions positifs la proportionnalité inverse de la mobilité à la pression, avec une légère tendance à l'augmentation quand la pression diminue. Cette augmentation est beaucoup plus marquée dans le cas des ions négatifs.

Voyons quelle est, au point de vue théorique, la signification de la loi

$$pk = \text{const.}$$

Si nous supposons à l'agglomération moléculaire qui, pour nous, constitue les ions, une grosseur indépendante de la pression et fonction seulement de la température, il en sera de même de leur vitesse d'agitation thermique u et leur chemin moyen λ inversement proportionnel au nombre des molécules par unité de volume du gaz variera, par suite, en raison inverse de la pression : il en sera de

même du produit λu, et par suite du coefficient de diffusion ou de la mobilité.

La confirmation expérimentale prouve que, au moins pour les ions positifs, la grosseur doit être considérée comme indépendante de la pression dans de larges limites. La grosseur de l'ion négatif semble plus variable quand la pression s'abaisse notablement au-dessous de la pression atmosphérique : ce fait est à rapprocher de la très grande mobilité dans les gaz très raréfiés des corpuscules qui servent de centres pour la formation des ions négatifs.

Voici, comparés avec ceux de M. Zeleny, les nombres que j'ai obtenus pour l'air et le gaz carbonique :

	Air.			CO.		
	k_1.	k_2.	$\frac{k_2}{k_1}$.	k_1.	k_2.	$\frac{k_2}{k_1}$.
Méthode directe (Langevin).	420	510	1,22	257	270	1,05
Courant gazeux (Zeleny)..	408	561	1,375	228	243	1,07

Alors que dans l'air la concordance est assez bonne pour les ions positifs, une divergence assez grande existe pour les ions négatifs. La mobilité de ceux-ci, très sensible à la présence de vapeur d'eau, peut se trouver modifiée notablement par la présence d'autres impuretés, même en proportion très faible. Je me propose d'appliquer de nouveau la méthode directe à des gaz aussi purs que possible.

89. *Conclusions.* — Les résultats nouveaux que j'ai obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

1° J'ai imaginé une méthode nouvelle pour la vérification simultanée des deux lois fondamentales relatives aux gaz ionisés : la loi du déplacement moyen des ions dans un champ électrique qui fait intervenir les *mobilités* k_1 et k_2, et la loi de recombinaison des ions de signes

contraires, qui fait intervenir le *coefficient de recombinaison* α.

Cette méthode consiste à mesurer dans des conditions aussi variées que possible le rapport

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$$

et à vérifier sa constance. *Elle a le très grand avantage de ne pas faire intervenir la répartition initiale de l'ionisation à l'intérieur du gaz.*

2° Dans la réalisation expérimentale de cette méthode, j'ai pu augmenter assez la sensibilité des mesures électrométriques pour réussir à n'employer chaque fois que les rayons de Röntgen provenant d'*une seule décharge* dans un tube de Crookes. L'emploi d'une méthode différentielle permet ainsi d'éliminer *complètement* les variations inévitables dans l'intensité des rayons de Röntgen. De plus, le rapport ε étant un nombre, j'ai pu éviter toute mesure absolue dans sa détermination, en ne mesurant que des rapports ;

3° J'ai pu obtenir une confirmation nouvelle de la théorie des ions en trouvant une signification théorique importante du nombre ε qui représente le *rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre des ions de signes contraires.* Conformément à ce résultat, l'expérience a montré que ε reste toujours inférieur à l'unité et s'en rapproche d'autant plus que la mobilité des ions est plus faible.

Les expériences ont porté sur l'air et le gaz carbonique à des pressions comprises entre $0^{atm},2$ et 5^{atm} ;

4° L'emploi d'une seule décharge dans le tube de Crookes, produisant une ionisation pratiquement instantanée dans le gaz, m'a permis de suivre pas à pas le déplacement ultérieur des ions des deux signes sous l'action du champ. Il suffit pour cela de renverser le champ un

temps variable après que l'ionisation a été produite. Les résultats expérimentaux se sont trouvés en accord complet avec les prévisions théoriques ;

5° Il en résulte une mesure facile des mobilités k_1 et k_2.

J'ai appliqué cette méthode à l'air sous diverses pressions et au gaz carbonique. Je la crois plus précise que toutes celles employées jusqu'ici pour la mesure des mobilités.

Elle a en particulier l'avantage d'éliminer la répartition initiale des ions, de mesurer directement le temps mis par ceux-ci pour parcourir une distance connue, et enfin de ne faire intervenir qu'une petite masse de gaz, maintenue immobile et dont on peut faire varier à volonté la température et la pression.

J'ai eu pour but principal, au cours de ce travail, d'obtenir des vérifications expérimentales nouvelles de la théorie des ions. Je me propose, dans un travail ultérieur, d'étendre à des gaz variés, dans des conditions variées de température et de pression, l'application des méthodes décrites ici.

Il y a surtout un intérêt considérable à varier la température et à chercher comment elle influe sur l'agglomération moléculaire qui constitue l'ion dans les gaz conducteurs.

NOTE.

Sur les rayons secondaires.

90. Je me propose de donner succinctement dans cette Note les principaux résultats d'un travail commencé en octobre 1897 au Cavendish Laboratory de Cambridge. J'ai été amené, dès le début de cette recherche, à conclure à l'existence des rayons secondaires produits par les rayons de Röntgen, au moment où M. Sagnac arrivait par une voie entièrement différente à des conclusions identiques.

J'insisterai seulement ici sur les points par lesquels mes

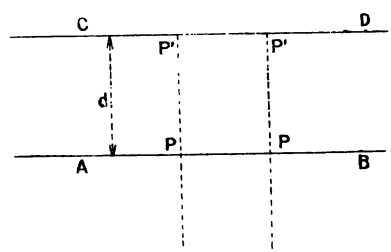
recherches ont différé des siennes et sur les résultats qui peuvent sous certains rapports compléter ceux de son important travail.

J'ai utilisé exclusivement les phénomènes d'ionisation produits par les radiations, en étudiant de plus près l'influence du métal frappé par les rayons de Röntgen sur la quantité d'électricité libérée dans les gaz. Ce rôle du métal signalé par Benoist et Hurmuzescu (1) avait été attribué par Perrin (2) à un effet purement superficiel localisé dans la couche de passage du métal au gaz.

Pour étudier la nature de cet *effet métal*, j'ai cherché comment varie avec la distance la quantité d'électricité libérée entre deux lames parallèles par un faisceau de rayons de Röntgen qui les traverse normalement.

Si AB (*fig.* 36) est une lame conductrice mince tra-

Fig. 36.



versée par les rayons PP′ et CD une lame métallique parallèle reliée à un électromètre, l'expérience montre immédiatement que la quantité d'électricité libérée dans le gaz dépend de la nature du métal qui constitue CD.

La substitution du plomb à l'aluminium, par exemple, produit un accroissement considérable de cette quantité, et, si la cause en était localisée dans la couche de passage

(1) L. Benoist et Hurmuzescu, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 779.
(2) Perrin, *Ann. de Chim. et Phys.*, 7e série, t. XI, 1897, p. 496

du gaz au métal, *cet accroissement devrait être indépendant de la distance des lames* AB *et* CD; or l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi : l'accroissement diminue avec la distance et tend vers zéro en même temps que celle-ci.

L'action du métal frappé se fait donc sentir dans le gaz à distance, comme s'il émettait, sous l'influence des rayons primaires PP' qui le frappent, un rayonnement secondaire possédant aussi la propriété d'ioniser les gaz qu'il traverse.

La quantité totale d'électricité libérée entre AB et CD se compose de trois parties, si l'on néglige l'action des rayons tertiaires possibles : la première est due aux rayons primaires et est sensiblement proportionnelle à la distance des lames (au plus égale à quelques centimètres), à cause de la faible absorption de ces rayons; les deux autres parties sont dues aux rayons secondaires émis par la face postérieure de AB et la face antérieure de CD : leurs deux effets seront égaux si les deux lames sont identiques.

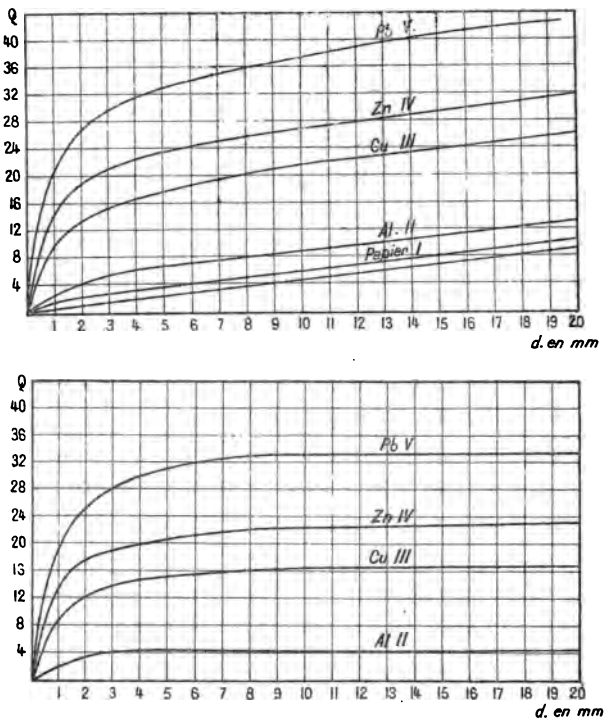
Pour séparer nettement ce qui correspond à l'effet primaire, j'ai cherché d'abord des lames conductrices réduisant au minimum l'effet secondaire : des lames d'aluminium assez épaisses pour être rigides donnent encore un effet très appréciable.

Les feuilles d'aluminium battu sont difficiles à maintenir planes sur une grande surface; si, d'autre part, on les supporte par une lame métallique adhérente, *elles ne suppriment pas complètement l'effet secondaire du métal sous-jacent. Cet effet diminue progressivement à mesure qu'on augmente l'épaisseur de la couche d'aluminium* et prend finalement la valeur correspondante à une lame de ce dernier métal. Cette transmission de l'effet secondaire au travers d'une épaisseur métallique m'a fourni au début une seconde raison expérimentale de croire à l'existence d'une radiation secondaire.

L'effet secondaire minimum m'a été fourni par des

feuilles de papier mince tendu, très suffisamment conductrices; avec de semblables lames, on constate que la quantité recueillie par CD, quand un champ suffisamment intense est établi dans le gaz, est sensiblement proportionnelle à la distance d, comme l'indique la courbe I (*fig.* 37).

Fig. 37.



La portion voisine de l'origine met en évidence un faible effet secondaire, mais la portion rectiligne suivante correspond à l'effet primaire seul, représenté par une droite parallèle à celle-ci menée par l'origine.

Les autres courbes donnent l'effet produit par la substitution de différents métaux à la lame CD. Par soustrac-

tion de l'effet primaire, on obtient les courbes du Tableau inférieur représentant l'effet secondaire seul.

91. Méthode et appareil de mesure. — Pour éliminer autant que possible les variations du tube producteur des rayons de Röntgen, j'ai toujours employé une méthode d'équilibre en compensant l'effet à mesurer par une autre décharge de sens contraire, variable à volonté dans un rapport connu et produite par un autre faisceau de rayons issu du même tube. Les mesures sont ainsi rendues très faciles, mais il faut noter que l'équilibre ne se maintient complètement indépendant des variations du tube que si les deux décharges de sens contraires se produisent dans des conditions absolument identiques (n° 54); s'il n'en est pas ainsi, l'équilibre est détruit par un changement dans la pénétration, dans la *dureté* des rayons primaires. Nous verrons, en effet, qu'un pareil changement *modifie le rapport des effets secondaire et primaire* dans une large mesure (n° 92), et l'équilibre est détruit si ce rapport n'est pas le même dans les deux décharges. D'ailleurs, pendant une longue partie de l'existence d'un tube de Crookes, la pénétration des rayons qu'il émet reste à peu près constante, et la méthode d'équilibre élimine complètement les variations d'intensité.

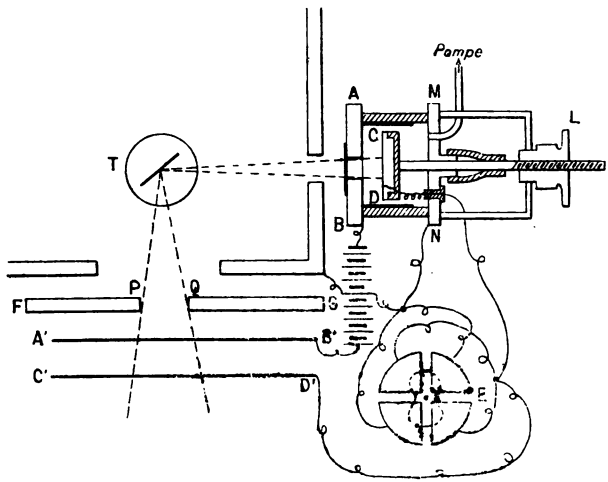
Un autre avantage, extrêmement précieux, de cette méthode d'équilibre est qu'elle dispense de calculer la capacité du système isolé qui recueille les charges, capacité variable à chaque instant, dans la recherche actuelle, avec la distance des lames AB et CD.

La disposition expérimentale est représentée figure 38. Le récipient ABMN, dans lequel se produisait la décharge étudiée, était limité par une plaque de laiton AB percée d'une ouverture centrale limitant le faisceau de rayons issus du tube de Crookes T. Cette ouverture était fermée extérieurement par une lame d'aluminium mince pouvant

tenir le vide, mastiquée sur son pourtour et intérieurement par une feuille de papier mince limitant le champ créé entre AB et CD.

Un cylindre de verre garni intérieurement sur une portion d'une feuille d'aluminium reliée électriquement à AB, formait la paroi latérale et était mastiqué par ses

Fig. 38.



deux bases sur AB et sur la plaque MN supportant l'écrou L. Celui-ci permettait de varier la distance en déplaçant l'extrémité filetée de la tige qui porte le plateau CD par l'intermédiaire d'une pièce d'ébonite dans laquelle pouvaient s'adapter des plateaux constitués de différents métaux. La distance d pouvait varier de 0^{cm} à 2^{cm}. Un tube de caoutchouc serré sur la tige et sur le tube porté par MN, où elle pouvait glisser, assurait l'étanchéité du récipient. Une tubulure portée par MN permettait de varier la pression et d'introduire différents gaz dans le récipient.

CD était relié à l'électromètre par un fil traversant un bouchon d'ébonite mastiqué sur MN; la même paire de quadrants de l'électromètre communiquait avec le plateau C'D' de l'appareil d'équilibre.

Pour produire dans celui-ci une décharge variable à volonté dans un rapport connu, j'ai fait varier l'ouverture PQ du faisceau de rayons qui la produisaient. Deux glissières épaisses F et G, munies de graduations et mobiles dans une rainure, permettaient de varier PQ et de tracer une courbe de calibrage en déterminant pour diverses positions de F les ouvertures qui équilibraient une même décharge en ABCD. Laissant ensuite à F une position fixe, il était facile d'en déduire la valeur relative des décharges obtenues pour diverses positions de G. Cette dernière glissière était mue par une vis et déplacée lentement, pour faire une mesure, jusqu'à ce que l'électromètre reste au repos.

Le calibrage a montré d'ailleurs qu'il y avait sensiblement proportionnalité entre la décharge produite et la longueur de PQ; la correction nécessaire a toujours été faite.

Si Q_0 est la quantité libérée dans le gaz, on a vu (Chap. III) qu'un champ fini, par suite de la recombinaison, ne recueille qu'une quantité inférieure Q. Les rapports seuls intervenant dans l'étude qui suit, les résultats ne seront pas modifiés si Q est une fraction constante de Q_0 aussi voisine que possible de l'unité.

J'ai réalisé cette condition, autant que possible, en appliquant le résultat du n° 49, c'est-à-dire en ionisant le gaz par des décharges dans le tube de Crookes assez espacées pour que les ions libérés par l'une d'elles soient recueillis complètement avant le passage de la suivante. A cet effet, le primaire de la bobine était commandé par un interrupteur à mercure produisant seulement 4 ou 5 interruptions par seconde.

Dans ces conditions, la relation démontrée au n° 49

est applicable ; on peut l'écrire

$$\frac{Q}{Q_0} = f\left(\frac{Q}{\sigma}\right).$$

Il a donc suffi pour maintenir constant $\frac{Q}{Q_0}$ de rendre le champ entre AB et CD sensiblement proportionnel à la quantité recueillie Q. La différence entre Q_0 et Q peut d'ailleurs être rendue très petite par l'emploi d'un champ suffisamment intense.

92. Absorption des rayons secondaires. — Les courbes de la *fig.* 37 montrent que la vitesse d'absorption par le gaz des rayons secondaires résultant d'une même radiation primaire, varie notablement d'un métal à un autre. Elle est beaucoup plus rapide pour le plomb que pour l'aluminium, le zinc ou le cuivre. *Les rayons secondaires paraissent d'autant plus pénétrants que la matière frappée est moins dense.*

Leur nature est d'ailleurs complexe car leur absorption par le gaz *ne suit pas une loi exponentielle* ainsi que des calculs étendus, dans le détail desquels je n'entrerai pas, m'ont permis de le vérifier. L'absorption est beaucoup plus rapide dans les premiers millimètres du gaz. Comme les rayons primaires eux-mêmes, les rayons secondaires paraissent constitués de parties inégalement pénétrantes.

La pénétration des rayons secondaires augmente d'ailleurs nettement avec celle des rayons primaires qui leur donnent naissance.

Dans le Tableau suivant, relatif au cuivre, cette pénétration est mesurée par le rapport S de la quantité d'électricité libérée par les rayons secondaires dans les vingt premiers millimètres à la quantité S_1 qu'ils libèrent dans le premier millimètre.

En même temps que la pénétration augmente, l'importance relative de l'effet secondaire augmente aussi, cette importance étant mesurée par le rapport de la quantité

d'électricité S produite par les rayons secondaires à la quantité P libérée par les rayons primaires dans 1^{cm} de longueur.

Les nombres donnés correspondent pour le cuivre à des rayons primaires de pénétration croissante :

$\frac{S}{S_1}$.	$\frac{S}{P}$.
1,60	1,67
1,80	3,30
3,20	4,40

93. INFLUENCE DE LA PRESSION. — Le fait précédent que la pénétration des rayons secondaires varie parallèlement à celle des rayons primaires rend déjà probable une analogie de nature entre les deux radiations.

L'influence de la pression va en fournir une preuve nouvelle :

Comme les rayons primaires, les rayons secondaires produisent une ionisation exactement proportionnelle à la pression du gaz.

L'emploi de feuilles de papier m'a d'abord permis de confirmer, pour les rayons primaires, la loi démontrée par Perrin. Pour l'étendre aux rayons secondaires *sans avoir à connaître la loi exacte de leur absorption avec la distance,* il suffit de montrer que la *quantité d'électricité recueillie reste la même lorsqu'on fait varier la distance des lames en raison inverse de la pression.* Si la pression diminue, une même fraction de la radiation doit être absorbée dans une longueur plus grande dans le même rapport.

Cette vérification peut se faire avec une très grande exactitude, comme l'indique le Tableau suivant. La première colonne contient les quantités recueillies à une même distance d_0 (2^{cm}) pour des pressions variables p, et la deuxième colonne contient les quantités recueillies sous

la pression p_0 à des distances d telles que

$$\frac{d}{d_0} = \frac{p}{p_0}.$$

p. mm	$Q(p, d_0)$.	$Q(p_0, d)$.
70	11,1	11,2
300	16,0	16,4
395	17,0	17,1
530	17,4	17,5
760	18,2	18,2

La quantité recueillie Q n'est, par suite, fonction que du produit pd de la distance des lames par la pression du gaz.

94. Énergie nécessaire pour l'ionisation. — La courbe relative au plomb (*fig.* 37) montre que, pour ce métal, l'absorption des rayons secondaires est sensiblement complète dans l'air sous la pression atmosphérique à la distance de 2^{cm}.

L'ionisation produite à cette distance par les rayons secondaires représente donc la totalité des ions que peut dissocier l'énergie rayonnée par la surface du métal. Pour d'autres gaz dans lesquels l'absorption est également complète, on observera une variation de l'ionisation totale produite par la même énergie rayonnée.

Un fait remarquable est que cette ionisation varie relativement très peu quand on passe d'un gaz à un autre, par suite que l'énergie nécessaire, sous forme de rayons de Röntgen, pour séparer deux ions de signes contraires varie peu avec la nature du gaz. Voici quelques chiffres :

Gaz.	Q.
Hydrogène	19
Air	21,6
Gaz d'éclairage	23
Gaz carbonique	23,2
Hydrogène sulfuré	30

Ce résultat paraît moins surprenant si l'on réfléchit (n° 34) que l'ionisation ne dépend nullement de l'état d'agglomération chimique du gaz traversé par les rayons, de la stabilité plus ou moins grande de la molécule chimique. Le résultat obtenu paraît signifier que les atomes présents dans les gaz étudiés ne diffèrent pas beaucoup les uns des autres au point de vue de l'énergie nécessaire pour leur faire subir la dissociation corpusculaire (n° 34).

Le fait que toutes les actions des rayons de Röntgen et de leurs rayons secondaires ont un caractère purement atomique se trouve confirmé par cette observation que les propriétés des rayons secondaires, comme intensité et pénétration, dépendent seulement de la nature des atomes présents dans la matière frappée et nullement de leur état de combinaison chimique.

Le carbonate de plomb, le minium, même en couche mince, donnent des rayons secondaires intenses et très absorbables, caractéristiques du plomb. La présence d'une légère couche de poussière de céruse sur une lame de zinc suffit pour augmenter notablement les rayons secondaires obtenus.

Toutes les propriétés que nous venons d'obtenir pour les rayons secondaires paraissent bien concorder avec la théorie développée par Stokes et J.-J. Thomson, qui voit dans les rayons de Röntgen des pulsations électromagnétiques produites au moment du choc des corpuscules cathodiques contre l'anticathode, par propagation ultérieure du sillage qui suit chacun de ces corpuscules. La pénétration des rayons de Röntgen étant d'autant plus grande que la pulsation est plus brusque et occupe dans l'éther une épaisseur moindre, cette pénétration croît avec la vitesse des rayons cathodiques.

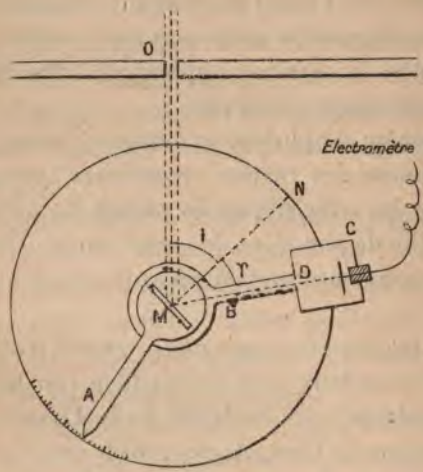
Lorsque ces pulsations rencontrent des atomes, elles y

peuvent provoquer par leur force électrique une dissociation corpusculaire qui s'accompagne de l'émission d'une pulsation secondaire par suite de percussions exercées sur les corpuscules dissociés, véritables rayons cathodiques.

Ce sont ces pulsations, analogues aux rayons de Röntgen, mais de pénétration moindre, qui doivent constituer les rayons secondaires. Nous avons vu en effet leur pénétration augmenter avec celle des rayons primaires.

95. Loi d'émission des rayons secondaires. — Une dernière analogie entre les deux espèces de rayons m'a été fournie par l'étude de la loi d'émission. On sait que

Fig. 39.



les rayons de Röntgen sont émis uniformément dans toutes les directions par la face antérieure de l'anticathode frappée par les rayons cathodiques. L'hypothèse que chaque élément de volume rencontré par les rayons de Röntgen émet des rayons secondaires avec une égale intensité dans toutes les directions explique en effet très bien mes résultats.

L'appareil suivant a été employé dans ce but : un cercle divisé horizontal porte deux alidades (*fig.* 39); l'une A permet de changer l'orientation par rapport au faisceau étroit de rayons de Röntgen, issu de l'ouverture O, d'un miroir vertical d'acier M. Les rayons secondaires émis dans la direction MD sont recueillis par une ouverture D pratiquée dans la boîte métallique C que porte l'alidade B. Les ions libérés par ces rayons secondaires dans l'intérieur de C peuvent être recueillis par une électrode isolée reliée à un électromètre, grâce au champ créé entre cette électrode et la paroi de C. La quantité recueillie est mesurée en valeur relative par une méthode d'équilibre analogue à celle décrite précédemment.

La distance de C à M restant fixe, on peut ainsi étudier les variations de la radiation secondaire avec l'angle d'incidence i des rayons primaires sur le miroir et avec l'angle d'émission r des rayons secondaires. La petitesse des effets observés rend les mesures très délicates ; d'autant plus que pour augmenter l'intensité il est nécessaire de pousser fortement le tube de Crookes, alimenté par un wehnelt, et par suite de modifier assez rapidement la pénétration des rayons qu'il émet.

Je crois néanmoins avoir établi les trois lois suivantes :

1° Pour un même faisceau de rayons primaires, la radiation secondaire suivant la normale à M augmente avec i.

2° L'intensité rayonnée varie symétriquement de part et d'autre de cette normale MN.

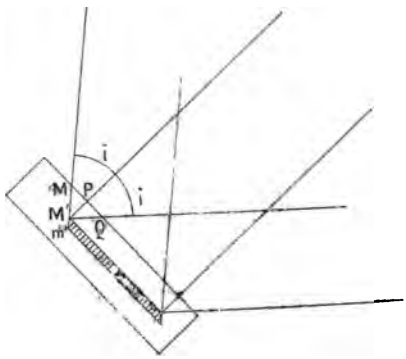
3° L'intensité rayonnée dans la direction de réflexion régulière ($r = i$) est indépendante de i.

Ces résultats peuvent se déduire aisément de la loi d'émission uniforme par chaque élément de volume que frappent les rayons primaires.

Quelle que soit l'incidence, les rayons primaires ont

subi la même absorption après avoir parcouru une même longueur MM′ à l'intérieur du miroir (*fig.* 40). L'élément de volume du métal correspondant à un même élément de longueur M′ *m*′ du faisceau de rayons a aussi une grandeur indépendante de *i*. Il doit donc toujours émettre la même radiation secondaire. Mais celle-ci subit une

Fig. 40.



absorption variable avec l'épaisseur du métal qu'elle doit traverser pour sortir. Cette épaisseur ne dépendant que de l'angle formé par la direction du rayonnement avec la normale au miroir, l'intensité du rayonnement secondaire doit être symétrique par rapport à celle-ci; d'où la deuxième loi expérimentale.

L'épaisseur traversée dans la direction de cette normale est $MM' \cos i$ et diminue quand i augmente. L'énergie qui sort du miroir dans cette direction doit donc augmenter avec i, d'où la première loi.

Enfin, dans la direction M′Q de réflexion régulière, on a $M'Q = MM'$, et l'absorption ne dépend pas de i conformément à la dernière loi.

SUR UNE RELATION SIMPLE ENTRE LA CHALEUR MOLÉCULAIRE DE SOLIDIFICATION ET LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION;

PAR M. DE FORCRAND.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

VÉRIFICATION DE LA RELATION GÉNÉRALE.

Cherchons maintenant à appliquer nos formules à un certain nombre de cas pour lesquels nous connaissons avec assez d'exactitude la valeur de L, celle de S, et s'il y a lieu celle de Q et de T′; nous justifierons alors le choix du nombre 30, choisi précédemment pour exprimer la valeur constante de nos deux expressions.

Dans un premier Chapitre, j'examinerai les corps pour lesquels on connaît les données nécessaires pour la vérification des deux parties de la formule.

Dans mon second Chapitre, je passerai en revue les substances beaucoup plus nombreuses pour lesquelles la valeur de Q ou de T′ est inconnue et qui, par suite, se prêtent seulement à la vérification de la première partie de la formule.

CHAPITRE I.

VÉRIFICATION DE LA FORMULE COMPLÈTE

$$\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = 30.$$

Les corps pour lesquels la formule complète peut être vérifiée sont au nombre de trois seulement : l'anhydride carbonique, l'ammoniac et l'eau.

1. *Anhydride carbonique.* — Dans ce cas l'application de la formule $\frac{L+S}{T} = \text{const.}$ paraît plus rigoureuse

que dans tout autre, parce qu'on sait qu'à la température de $-78^{\circ},2$ C. (soit $194^{\circ},8$ abs.) l'anhydride carbonique solide passe directement à l'état gazeux avec une tension de 760^{mm}, de sorte que L et S se rapportent à la même température T.

Cette somme L + S a été déterminée par P.-A. Favre, en 1874 (1); il a donné $6^{Cal},2568$ pour 44^{g} de CO^2, comme moyenne de quatre expériences pour lesquelles les nombres extrêmes étaient 6,3621 et 6,1515.

On aurait donc pour les nombres extrêmes :

$$\frac{6,3621}{194,8} = 32,66, \qquad \frac{6,1515}{194,8} = 31,57,$$

et pour la moyenne :

$$\frac{6,2568}{194,8} = 32,12,$$

soit très sensiblement 32, avec une erreur possible de 0,5 en plus ou en moins.

Pour appliquer la seconde formule $\frac{Q}{T'} = K$, et constater que K est encore égal à 30 ou 32, il faudrait s'adresser à des composés dissociables susceptibles de dégager CO^2, dont la chaleur de formation et la courbe de dissociation seraient bien connues.

Tout d'abord, il est naturel de penser aux carbonates métalliques, pour lesquels la vérification peut se faire de la manière suivante : posons $\frac{Q}{T'} = 32$; connaissant Q, nous aurons

$$T' = \frac{Q}{32},$$

et nous pourrons constater si les valeurs de T' sont bien

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. I, p. 250.

celles qui ont été déterminées; on trouve ainsi :

Carbonate d'argent	$\frac{19\,400}{32} = 606°$ abs., soit	333° C.
	ou	
	$\frac{16\,500}{32} = 513°$ abs., soit	240° C.
Carbonate de chaux ...	$\frac{42\,000}{32} = 1312°$ abs., soit	1039° C.
Carbonate de baryte ...	$\frac{55\,900}{32} = 1747°$ abs., soit	1474° C.
Carbonate de soude....	$\frac{89\,960}{32} = 2811°$ abs., soit	2538° C.

la concordance avec les mesures directes est aussi satisfaisante qu'on peut le désirer, en effet :

M. Joulin (1) a trouvé que pour le carbonate d'argent la *décomposition complète* a lieu *vers* 225° C.

Debray a donné pour le carbonate de chaux une courbe qui (correction faite des températures) fournirait environ 1000° C. (2). On sait d'ailleurs que le carbonate de baryte est beaucoup moins dissociable que le précédent, bien qu'il le devienne nettement aux plus hautes températures de nos fourneaux à gaz; enfin le carbonate de soude résiste jusqu'à la température du four électrique.

Mais on ne peut évidemment pas attendre de ces vérifications beaucoup de rigueur, pour les trois derniers composés du moins, car à des températures qui dépassent 1000° C., il est bien difficile d'admettre que nous pouvons utiliser sans réserve la valeur de Q déterminée vers +15°.

La carbonate d'argent paraît, à première vue, se prêter mieux à la vérification. Mais il y a lieu de remarquer que

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXX, 1873, p. 276.

(2) Il est vrai que la courbe de M. Le Chatelier donne un nombre très différent 812° C., soit 1085° absolu, lequel correspond à une valeur de Q voisine de 33^{Cal} à 34^{Cal}, qui est à peu près celle déduite de sa courbe, mais on a vu qu'il y avait des réserves à faire au sujet de ces expériences.

l'étude de sa dissociation, faite par M. Joulin, a montré des irrégularités encore inexpliquées, dont la cause est peut-être dans des changements de polymérisation. J'ai dû, en outre, faire le calcul avec les deux nombres obtenus par M. Berthelot, l'un, 19 500^{cal}, qui correspond à l'état final du précipité de carbonate d'argent; l'autre, 16 500^{cal} à l'état initial. C'est ce dernier nombre qui s'accorde le mieux avec les expériences de M. Joulin. Enfin, il y a lieu de se demander dans quel état d'hydratation se trouvaient Ag^2O et Ag^2CO^3 dans les expériences de M. Berthelot; si l'on se reporte aux déterminations faites par M. Joannis sur un oxyde analogue CuO, il pourrait en résulter un excès de 1000^{cal} pour la valeur de Q, ce qui correspond à une incertitude de 33° environ pour la température de décomposition totale du carbonate.

Pour toutes ces raisons, l'étude des carbonates métalliques ne peut nous donner que des résultats approchés.

Celle de l'hydrate carbonique $CO^2 + 6H^2O$ semble à l'abri des critiques précédentes, car sa dissociation a lieu à une température basse, voisine de celle pour laquelle Q a été déterminée.

Malheureusement, la mesure de Q est fort délicate. Elle a été faite par M. Villard (1) qui a trouvé dans trois expériences :

$$\text{de } +14^{Cal},838 \text{ à } +15^{Cal},055$$

à partir de CO^2 gaz et de $6H^2O$ liq.

Mais ces résultats ne peuvent être considérés comme définitifs en raison de la difficulté de l'expérience. Il paraît préférable de consulter la courbe des tensions de dissociation de l'hydrate, établie par Wroblewski et complétée par M. Villard, et d'en déduire la chaleur de formation au moyen de la formule de Clapeyron :

$$Q = \frac{2}{1000} \operatorname{Log} \frac{p'}{p} \frac{TT'}{T - T'},$$

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences. Paris, 1896.

en combinant deux à deux, de toutes les manières possibles, les points d'expérience.

On trouve ainsi quinze valeurs numériques (¹) de Q, assez concordantes (de $+15^{Cal}$ à $+17^{Cal}$), dont la moyenne est $+16^{Cal},16$. Ce nombre est assez voisin de celui de M. Villard, bien qu'un peu supérieur.

En réalité ce dégagement de chaleur correspond à la formation de l'hydrate solide à partir de CO^2 gaz et de $6H^2O$ liq. Il comprend donc la chaleur de solidification de 6^{mol} d'eau liquides, soit $+1,43 \times 6 = +8,58$.

La différence $+7,58$ représente $L + S + C$ pour 1^{mol} de CO^2 fixée sur $6H^2O$ solides.

Le quotient de cette quantité $7^{Cal},58$ par 32, soit

$$\frac{7580}{32}$$

donne 237° abs., soit — 36° C. C'est donc à — 36° C. que l'hydrate aurait une tension de dissociation égale à 760^{mm} d'après ce calcul basé sur cette hypothèse que le quotient $\frac{Q}{T'}$ est constant et égal à 32.

D'autre part, si l'on calcule directement, au moyen de la formule de Clapeyron :

$$7580 = \frac{2}{1000} \operatorname{Log} \frac{12,2}{1} \frac{273 \times x}{273 - x},$$

à quelle température (inférieure à 0° C.) la tension devient égale à 760^{mm}, sachant que cette tension est de $12^{atm},2$ à 0° et que la chaleur de formation à partir de la glace est $+7^{Cal},58$, on trouve

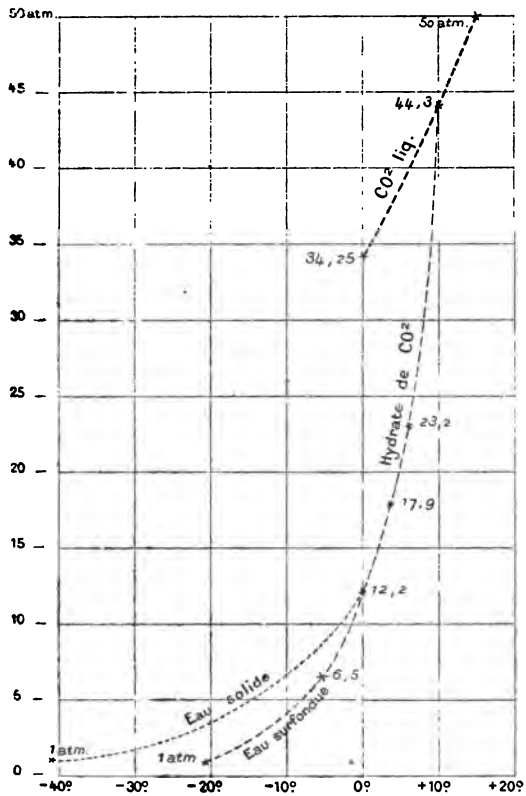
$$x = 232° \text{ abs., soit } -41° \text{ C.}$$

(¹) Il faut avoir soin de mettre de côté tous les calculs dans lesquels intervient la température la plus élevée $+10°$ C. ($P = 44^{atm},3$), car ils donnent une valeur beaucoup trop élevée et peu concordante, de $+18^{Cal}$ à $+26^{Cal}$. La mesure de la pression à cette température doit être inexacte.

Les deux nombres 237° abs. et 232° abs. (¹) ainsi obtenus sont assez voisins pour qu'on puisse en déduire la légitimité de l'hypothèse faite $\left(\frac{Q}{T'} = 32\right)$ et y voir une vérification de la loi proposée.

(¹) On peut ainsi compléter la courbe de dissociation de l'hydrate carbonique en joignant le point ($t = 0°$ C. et $P = 12^{atm},2$) au

Fig. 1.



point ($t = -1°$ C. et $P = 1^{atm}$). La forme de la courbe change au-dessous de 0° C. comme il arrive pour l'hydrate de chlore, ainsi que M. Le Chatelier l'a constaté (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 1074). Avec l'eau surfondue on obtiendrait — 21° C. pour la tension de 1^{atm} (*fig.* 1).

On peut donc conclure de ce qui précède, pour l'anhydride carbonique :

1° Que $\frac{L+S}{T} = 32$.

2° Que $\frac{Q}{T'}$ est constant pour les combinaisons dissociables que forme ce composé.

3° Que cette valeur constante est encore 32, la même que pour le quotient $\frac{L+S}{T}$.

4° Que, puisque l'on a séparément $\frac{L+S}{T} = 32$ et $\frac{Q}{T'} = \frac{L+S+C}{T'} = 32$, on doit avoir aussi $\frac{C}{\theta} = 32$, θ étant égal à $T' - T$.

2. *Ammoniac.* — Pour appliquer au cas de l'ammoniac la formule $\frac{L+S}{T} = 30$, il faudrait connaître exactement $L+S$ et T.

En fait, T était connu avec peu de précision et l'on ignorait complètement la valeur de $L+S$.

D'après le travail de Bunsen (1) l'ammoniac liquide bout à $-33°,7$ sous la pression de 749^{mm}. Drion et Loir (2) ont donné $-35°,7$.

Les mesures de tension publiées par Regnault dans son grand Mémoire (3) conduisent à $-32°,6$ sous la pression de 760^{mm}. Mais Regnault ajoute que ce n'est pas le véritable point d'ébullition et qu'en opérant directement par l'ébullition de l'ammoniac liquide en vase ouvert, sous la pression atmosphérique, il a trouvé $-38°,1$. En fait c'est ce dernier nombre (qui diffère de $5°,5$ de celui déduit des courbes) que la plupart des ouvrages classiques ont adopté, d'après l'autorité du grand physicien français.

Je crois pourtant qu'il a dû faire erreur dans cette der-

(1) *Poggend. Ann.* t. XLVI, p. 95.
(2) *Bulletin Soc. Chim.* 1860, p. 185.
(3) *Relation des expériences*, etc., t. II.

nière détermination. En réalité, lorsqu'on plonge un thermomètre dans l'ammoniac liquide contenu dans un large tube à essai, on voit en effet l'instrument se fixer à une température voisine de — 37° à — 38°. Mais il faut se garder de prendre cette température comme point d'ébullition, car, dans ces conditions, le liquide ne *bout* pas. Il ne se dégage de la masse aucune bulle gazeuse. Et l'expérience peut se prolonger ainsi pendant plusieurs heures, l'évaporation très active de la surface refroidissant les couches profondes qui se maintiennent à une température inférieure au point d'ébullition (¹). Pour faire réellement bouillir le liquide, c'est-à-dire voir des bulles gazeuses se dégager rapidement et régulièrement de toute la masse, il est nécessaire de chauffer un peu le tube extérieurement à la main. J'ai vu alors la température s'élever peu à peu, sans produire encore l'ébullition, jusqu'à — 32°,4, sous la pression de 753^{mm}; à ce moment l'ébullition se produit et la température reste constante. Ces expériences ont été faites avec de l'ammoniac liquéfié du commerce bien privé d'eau et préalablement redistillé. Les températures étaient données par des thermomètres Baudin à toluène, vérifiées sur le thermomètre à hydrogène.

Il en résulte que l'on doit admettre pour T le nombre — 32°,5 C., soit 240°,5 abs.

Pour la valeur de L, la plupart des ouvrages donnent $4^{Cal},55$. C'est un nombre déterminé par Regnault, mais dans des conditions spéciales, sous pression réduite.

Il est en réalité beaucoup trop faible. On peut s'en rendre compte aisément en se reportant aux expériences classiques de Regnault sur les tensions de vapeur de l'ammoniac liquéfié, et en calculant L d'après la formule de Clapeyron.

(¹) Surtout si l'on se sert de ces tubes à espace annulaire vide qui rendent de si grands services pour *conserver* les gaz liquéfiés, mais qui ne peuvent donner le point d'ébullition véritable, puisque, précisément, le liquide s'y maintient sans bouillir.

La précision obtenue est alors beaucoup plus grande que celle que l'on pourrait attendre d'une mesure directe.

Pour faire ces calculs, j'ai groupé deux par deux les nombres donnés par Regnault et obtenu les valeurs suivantes de L, de cinq en cinq degrés :

T (température absolue).	L (chaleur de volatilisation moléculaire, en grandes calories).
235°,5	5,687
240,5	5,73
245,5	5,70
250,5	5,70
255,5	5,70
260,5	5,687
265,5	5,67
273	5,665
280,5	5,642
285,5	5,585
290,5	5,556
295,5	5,514
300,5	5,482
305,5	5,442
310,5	5,402
325	5,22

La courbe que donnent ces valeurs de L (*fig.* 2) présente la même allure que celle publiée par M. Mathias (¹) pour l'anhydride carbonique liquide : parallèle ou à peu près à l'axe des abscisses pour les basses températures, elle montre que L diminue de plus en plus rapidement aux températures élevées. On sait qu'à la température critique L devient nulle.

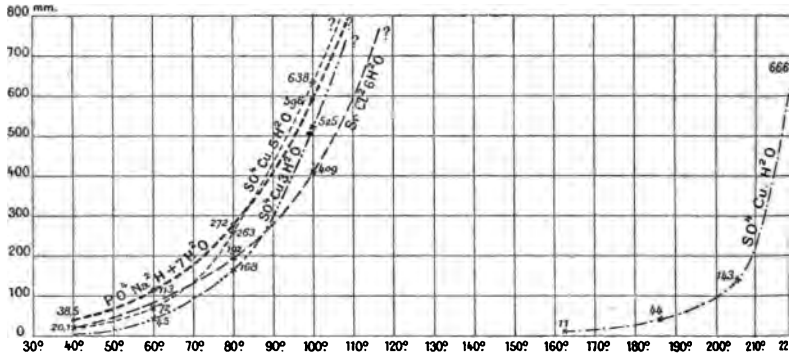
Mais ce qui importe surtout ici, c'est la valeur de L à 240°,5 abs., soit — 32°,5, c'est-à-dire au point d'ébullition sous la pression de 760^{mm} :

$$L = 5^{Cal},73.$$

(¹) Thèse Doctorat ès sciences, Paris, 1890.

Quant à la chaleur de solidification S, on peut la mesurer en dissolvant séparément dans l'eau vers + 10° C. 1^mol d'ammoniac liquide prise à — 77° environ, et 1^mol

Fig. 2.



d'ammoniac solide à une température très peu inférieure, vers — 79°. La différence entre les deux effets thermiques est précisément la chaleur de fusion moléculaire S.

Les deux expériences, très délicates d'ailleurs, ont été faites par M. Massol (¹), qui a trouvé :

Chaleur de dissolution de AzH^3 liquide	$+ 1^{Cal},77$
Chaleur de dissolution de AzH^3 solide.....	$- 0^{Cal},068$

la différence $+ 1,838 = S$.

En réalité l'expérience directe n'étant vraiment nécessaire que pour obtenir le second nombre 0,068. Le premier pouvant se déduire des données précédemment connues au moyen des deux méthodes suivantes :

1° La chaleur spécifique de AzH^3 liquide est de 0,886 entre 0° et + 46° d'après MM. Ludeking et S.-E. Starr; en admettant le même nombre vers — 32°,5, on aura $15^{Cal},062$ pour 17^g. Il en résulte qu'une molécule d'am-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 653.

moniac liquide absorbe $(77 - 32,5) \times 15,062$, soit $0^{Cal},670$ en passant de $-77°$ (1) à $-32°,5$.

D'autre part la chaleur de volatilisation de AzH^3 liquide à $-32°,5$ est de $5^{Cal},73$ comme on l'a vu plus haut.

Enfin la chaleur spécifique de AzH^3 gaz à pression constante serait sensiblement 8,50 à 0° d'après les travaux de Regnault et de Wiedemann. Donc 17^g de AzH^3 gaz, en passant de $-32°,5$ à $+10°$ absorbent $0^{Cal},361$.

La somme de ces trois quantités

$$-0,670 - 5,730 - 0,361 = -6^{Cal},761.$$

Or, M. Berthelot (2) a trouvé $+8^{Cal},82$ pour la chaleur de dissolution de AzH^3 gaz à $+10°$. Favre et Silbermann avaient obtenu un nombre presque identique $+8,74$. La moyenne serait $+8^{Cal},78$.

La différence entre 8,78 et 6,761, soit $+2,019$ représente la chaleur de dissolution de AzH^3 liquide pris à $-77°$, dans l'eau à $+10°$. Ce nombre est vraiment bien voisin de la valeur $+1,77$ obtenue par M. Massol, d'autant plus que l'expérience directe comporte quelques causes d'erreur et que le calcul fait intervenir quatre données différentes.

2° Mais on peut contrôler encore ce résultat par une autre méthode :

D'après la chaleur spécifique liquide 0,886, la molécule de AzH^3 liquide, en passant de $-77°$ à $+10°$, sans changement d'état, absorberait $1^{Cal},310$.

La chaleur de volatilisation de AzH^3 liquide à $+10°$ serait, d'après le Tableau donné plus haut, de $5^{Cal},615$.

La somme de ces deux nombres est $6^{Cal},925$. Si on la retranche de $8^{Cal},78$, on trouve encore la chaleur de disso-

(1) J'ai vérifié ce point de fusion $-77°$ avec mon thermomètre à toluène.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. V, p. 526.

lution de AzH^3 liquide pris à $-77°$ dans l'eau pure à $+10°$.

Or : $8,780 - 6,925 = 1,855$.

En résumé, on obtient les trois résultats suivants :

$$\begin{aligned} &+ 1,77^{Cal} \text{ (expérience directe)},\\ &+ 2,019 \text{ (calcul 1)},\\ &+ 1,855 \text{ (calcul 2)}. \end{aligned}$$

La moyenne donnerait $+ 1^{Cal},882$ pour la chaleur de dissolution de 17^g de AzH^3 liquide pris à $-77°$ dans l'eau prise à $+10°$. Et, si l'on en retranche le nombre trouvé par M. Massol pour la dissolution de AzH^3 solide, pris à $-77°$ dans l'eau prise à $+10°$, soit $-0^{Cal},068$, on obtient définitivement $+ 1^{Cal},95$ pour la chaleur de solidification à $-77°$ de 17^g de AzH^3 liquide. C'est la valeur que je prendrai pour S.

En réalité cette manière de procéder n'est pas absolument rigoureuse, car le nombre $+1,95$ se rapporte à $-77°$ et non à $-32°,5$. Mais en admettant, comme je le ferai dans la suite pour tous les autres corps, que cette chaleur de solidification déterminée au point de fusion exprime réellement S, c'est-à-dire ce que serait la chaleur de solidification au point d'ébullition, on ne fait certainement pas une erreur bien grave, d'autant plus que S est toujours bien inférieur à L. L'erreur possible est du même ordre que celle que l'on fait à chaque instant lorsqu'on rapporte les chaleurs de formation des divers composés de l'état liquide à l'état solide ou réciproquement, en ajoutant ou retranchant la chaleur de solidification.

Il résulte de tout ce qui précède que l'on a

$$T = 240°,5, \qquad L = 5,73, \qquad S = 1,95, \qquad L + S = 7,68.$$

Or il est facile de constater que

$$\frac{L+S}{T} = \frac{7680}{240,5} = 31,93$$

ou très sensiblement 32 ; c'est le même nombre que pour l'anhydride carbonique.

Quant à l'application de la seconde formule

$$\frac{Q}{T'} = \frac{L + S + C}{T} = 30 \text{ environ},$$

nous avons toute une série de composés qui ont été bien étudiés au point de vue de la dissociation et de la chaleur de formation ; ce sont les sels métalliques ammoniacaux et particulièrement les chlorures ammoniacaux. Un assez grand nombre ont fait l'objet des recherches classiques d'Isambert (1) en 1868, 1878 et 1880 ; d'autres ont été étudiées depuis par M. Bonnefoi (2), puis par M. Baud (3) et par M. Bouzat (4). Ces corps présentent le grand avantage d'être en général très dissociables, de sorte que la température T' qui correspond à la pression de 760^{mm} n'est pas très éloignée de la température ordinaire et l'on peut sans crainte utiliser la valeur connue de Q. En outre cette quantité Q est presque toujours très facile à mesurer et sa détermination ne présente pas de cause d'erreur.

Déjà Isambert avait remarqué que la tension de dissociation est d'autant plus faible à la même température que la chaleur de formation du composé à partir des produits de la dissociation a une valeur plus grande, c'est-à-dire que la température correspondant à la pression de 760^{mm} augmente avec la chaleur de combinaison. Mais il n'avait pas conclu à une proportionnalité rigoureuse parce que cela n'apparaît pas lorsqu'on exprime les températures en

(1) *Annales de l'École normale*, 1868, p. 129. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 968 et XCI, 1880, p. 768.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 772, et t. CXXVII, 1898, p. 367.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 690.

(4) *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 292.

degrés centigrades et seulement lorsqu'on s'en rapporte aux températures absolues.

Il n'y avait donc dans cette remarque d'Isambert qu'une application à un cas particulier de cette observation très générale, faite bien souvent avant lui et depuis, que les corps facilement dissociables sont peu *stables*, c'est-à-dire formés avec un dégagement de chaleur faible et inversement.

C'est seulement en 1899 que M. Matignon (1), se basant précisément sur les recherches d'Isambert et de M. Bonnefoi, énonça la loi suivante : « Pour des systèmes comparables (comme le sont les chlorures ammoniacaux) éprouvant une dissociation hétérogène, les chaleurs de combinaison des composés à partir des produits de leur dissociation sont proportionnelles aux températures absolues correspondant à une même pression de dissociation, la pression atmosphérique par exemple » ; ou encore : « Quand des systèmes semblables se dissocient avec une même pression de dissociation, la variation d'entropie est la même ». Car $\frac{Q}{T'}$ représente la variation d'entropie correspondant à la réaction chimique s'effectuant sous la pression considérée d'une façon réversible.

Remarquons cependant que ces énoncés provoquent deux questions :

1° Les termes *systèmes comparables ou semblables* sont assurément trop vagues ; on peut leur reprocher trop ou trop peu de généralité. La remarque faite par M. Matignon s'applique à des chlorures (et à un iodure) métalliques ammoniacaux ; l'auteur entend-il lui soumettre les autres sels métalliques ammoniacaux, puis les hydrates salins qui présentent tant d'analogies avec les premiers, puis les autres composés dissociables ?

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 103.

2° Cette remarque s'applique-t-elle à une même pression de dissociation quelconque, ou seulement à la pression de 760^{mm} ?

Quoi qu'il en soit, je reproduis ici les nombres (déduits des expériences d'Isambert et de M. Bonnefoi) que cite M. Matignon, en y ajoutant les données plus récentes de M. Baud et de M. Bouzat; les températures absolues T' sont celles pour lesquelles la pression de dissociation est égale à la pression atmosphérique normale (760^{mm}).

Composés.	Produits de la dissociation.	Q (1).	T'.	$\frac{Q}{T'}$.
		cal		
$ZnCl^2, 6AzH^3$	$ZnCl^2, 4AzH^3 + 2AzH^3$	11 000.	332	33,13
$ZnCl^2, 4AzH^3$	$ZnCl^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	11 900	363	32,78
$CaCl^2, 8AzH^3$	$CaCl^2, 4AzH^3 + 4AzH^3$	9 900	305	32,46
$CaCl^2, 4AzH^3$	$CaCl^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	10 290	315	32,66
$CaCl^2, 2AzH^3$	$CaCl^2 + 2AzH^3$	14 030	453	30,97
$2(AgCl, 3AzH^3)$....	$2AgCl, 3AzH^3 + 3AzH^3$	9 500	293	32,42
$2AgCl, 3AzH^3$	$2AgCl + 3AzH^3$	11 580	341	33,96
$MgCl^2, 6AzH^3$	$MgCl^2, 2AzH^3 + 4AzH^3$	13 070	415	31,49
$PdI^2, 4AzH^3$	$PdI^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	12 880	383	33,63
$PdCl^2, 4AzH^3$	$PdCl^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	15 560	483	32,22
$LiCl, 4AzH^3$	$LiCl, 3AzH^3 + AzH^3$	8 880	285	31,15
$LiCl, 3AzH^3$	$LiCl, 2AzH^3 + AzH^3$	11 010	332	33,16
$LiCl, 2AzH^3$	$LiCl, AzH^3 + AzH^3$	11 600	367	31,61
$LiCl, AzH^3$	$LiCl + AzH^3$	11 980	386	31,03
$Al^2Cl^6, 18AzH^3$	$Al^2Cl^6, 12AzH^3 + 6AzH^3$	8 270	258,4	32,00
$CuCl^2, 6AzH^3$	$CuCl^2, 4AzH^3 + 2AzH^3$	11 150	363	30,72
$CuCl^2, 4AzH^3$	$CuCl^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	13 300	413	32,20

La moyenne de ces 17 calculs donnerait $\frac{Q}{T'} = 32,33$.

Ce nombre est très sensiblement le même que 31,93 trouvé précédemment pour $\frac{L+S}{T}$.

(1) Q, exprimé en petites calories, représente la fixation d'*une* molécule (17^g) de AzH^3 gazeux sur le résidu solide provenant de la dissociation.

On peut donc conclure encore pour l'ammoniac :

1° Le quotient $\frac{L + S}{T} = 32$.

2° Le quotient $\frac{Q}{T'} = \frac{L + S + C}{T'} = 32$ pour tous les composés ammoniacaux.

3° Et par suite $\frac{L + S}{T} = \frac{Q}{T'} = \frac{L + S + C}{T'} = 32$.

4° Le quotient $\frac{C}{0}$ est aussi égal à 32.

Il est vrai que M. Bonnefoi a étudié de la même manière quatre bromures ammoniacaux qui lui ont donné des valeurs un peu supérieures pour $\frac{Q}{T'}$:

$LiBr, AzH^3$	35,37
$LiBr, 2AzH^3$	35,60
$LiBr, 3AzH^3$	33,50
$LiBr, 4AzH^3$	33,13

mais, pour le premier au moins, il y a lieu de faire des réserves, le composé entrant en fusion précisément à la température pour laquelle la tension est de 760^{mm}. L'écart est d'ailleurs bien faible pour les deux derniers.

Il serait plus considérable pour la plupart des composés suivants :

$LiCl, AzH^2CH^3$	39,92
$LiCl, 2AzH^2CH^3$	36,60
$LiCl, 3AzH^2CH^3$	34,52
$LiCl, AzH^2C^2H^5$	38,21
$LiCl, 2AzH^2C^2H^5$	32,02
$LiCl, 3AzH^2C^2H^5$	31,83

étudiés également par M. Bonnefoi sauf pour les deux derniers nombres qui sont vraiment très voisins de 32. Mais on peut se demander s'il n'y a pas, dans le cas de la méthylamine et de l'éthylamine, des causes d'erreur spéciales tenant soit à la condensation possible de ces corps dans le manomètre, soit à ce fait que leurs vapeurs n'obéissent que très imparfaitement aux lois générales des

gaz. Je ne crois donc pas que ces quelques exemples soient de nature à infirmer la loi précédente. Les derniers d'ailleurs ne concernent plus l'ammoniac.

J'ai fait aussi un certain nombre de calculs sur des composés tels que

$$AzH^4Cl,3AzH^3,\quad AzH^4Cl,6AzH^3,\quad AzH^4Br,AzH^3,$$
$$AzH^4Br,3AzH^3,\quad AzH^4Br,6AzH^3,\quad AzH^4I,AzH^3,$$
$$AzH^4I,3AzH^3,\quad AzH^4I,6AzH^3,$$

étudiées plus anciennement par M. Troost (1), dont la chaleur de formation n'a pas été mesurée directement mais pourrait se déduire de la courbe des tensions de dissociation au moyen de la formule de Clapeyron. Les moins riches en ammoniac, et par suite les moyens dissociables, tels que $AzH^4Cl,3AzH^3$, AzH^4Br,AzH^3, AzH^4I,AzH^3 donnent une valeur de $\frac{Q}{T'}$ comprise entre 31 et 32; pour les autres, le calcul devient impossible parce qu'ils fondent à une température très basse; le dernier même reste fondu dans toute l'échelle des températures observées, de sorte que les mesures faites des tensions n'ont plus de signification précise.

M. Maurice François (2) a donné les tensions d'un composé $HgI^2,2AzH^3$, qui, soumis au même calcul, donnerait $\frac{Q}{T'} = 30,52$. Enfin M. Joannis (3) a décrit une combinaison très dissociable $NaCl,5AzH^3$ qui, par la même méthode, conduirait à 33,49.

Si l'on tient compte de la forme peu régulière de la plupart de ces courbes, je crois que l'on peut considérer ces nombres comme apportant une confirmation de la loi énoncée.

Plus grave certainement serait l'objection tirée des tra-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 578 et t. XCII, p. 715.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 296.
(3) *Comptes rendus*, t. CX, 1891, p. 238.

vaux de M. Bouzat (1) sur les sulfates de cuivre ammoniacaux. Suivant cet auteur, le sulfate de cuivre anhydre donne avec l'ammoniac plusieurs combinaisons :

$$SO^4Cu,\ AzH^3,$$
$$SO^4Cu, 2AzH^3,$$
$$SO^4Cu, 4AzH^3,$$
$$SO^4Cu, 5AzH^3,$$

Les deux premières sont très stables. Pour les deux autres, la tension de dissociation atteint 760^{mm} respectivement *vers* 150° et *vers* 90°, c'est-à-dire 423° abs. et 363° abs.

Or, le même auteur a trouvé pour la chaleur de fixation de AzH^3

$$+15^{Cal},28 \quad \text{et} \quad +11^{Cal},25,$$

ce qui donnerait, pour les valeurs de $\frac{Q}{T}$:

$$36,12 \text{ pour } SO^4Cu, 4AzH^3,$$
$$39,25 \text{ pour } SO^4Cu, 5AzH^3,$$

mais la mesure des tensions (vers 150° et vers 90°) n'est qu'approximative ; en outre la molécule de sulfate de cuivre, au moins lorsqu'il s'agit de son hydratation (et la même perturbation est à prévoir ici) présente des anomalies très singulières, dues sans doute à des changements d'état ou de polymérisation, qui ont déjà donné lieu à de longues controverses entre les savants qui se sont occupés de l'efflorescence de ses hydrates. Il est fort possible que cette cause intervienne pour augmenter Q et expliquer les valeurs trop élevées 36,12 et 39,25.

En résumé, à part deux ou trois exemples au sujet desquels il y aurait des réserves à faire et qui réclameraient de nouvelles recherches, le quotient $\frac{Q}{T}$, pour toutes les combinaisons ammoniacales qui se prêtent au calcul

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 534.

(une trentaine environ) reste compris entre 31 et 33, en moyenne 32, et la loi énoncée se trouve vérifiée.

3° *Eau.* — Ici les données nécessaires pour l'application de la première formule sont parfaitement connues :

$$T = 373, \qquad L = 9^{Cal},66, \qquad S = 1,43, \qquad L + S = 11,09,$$

par suite

$$\frac{L + S}{T} = 29,73 \text{ ou à peu près } 30;$$

mais lorsqu'on cherche à vérifier la seconde formule

$$\frac{Q}{T'} = \frac{L + S + C}{T'} = 30,$$

on rencontre, malgré les prévisions et les indications de M. Van t' Hoff (1), des difficultés inattendues.

La principale provient de l'absence de données exactes relativement aux tensions de dissociation des hydrates salins voisines de la pression atmosphérique. Sans doute beaucoup d'auteurs ont effectué des mesures de tensions d'efflorence des sels, mais la plupart de ces mesures, et assurément les meilleures, sont faites à des températures basses, très éloignées du point où la tension atteint 760^{mm}. On ne peut alors avoir une idée de ce point que par une extrapolation fort incertaine. Toutes les fois que l'on a cherché à atteindre ou à dépasser cette limite, on a obtenu des courbes peu régulières. La cause générale de ce fait paraît être la condensation de l'eau dans les parties les plus froides de l'appareil ; on est dès lors obligé de renoncer au manomètre à air libre pour la mesure des tensions et de plonger tout l'appareil avec son manomètre à air comprimé dans un bain chauffé à température constante ; mais alors la précision des lectures devient tout à fait insuffisante.

(1) « C'est avant tout l'étude des sels contenant de l'eau de cristallisation qui pourrait nous fournir des données à ce sujet ». *Chimie physique*, 3e partie, p. 86 en note.

On peut cependant essayer quelques vérifications en prenant d'une part les données thermochimiques les plus certaines recueillies par divers auteurs, de l'autre les déterminations de tensions obtenues par M. Parreau (1) et par M. Lescœur (2).

C'est ainsi que j'ai fait l'étude du chlorure de strontium hydraté $SrCl^2.6H^2O$. D'après Thomsen (3) il existerait quatre hydrates différents dont l'existence est assez nettement démontrée par les résultats thermochimiques qui suivent :

Fixation de la			
	1re mol. d'eau liquide	sur $SrCl^2$.	5,26
	2e »	»	3,803
	3e »	»	2,464
	4e »	»	2,449
	5e »	»	2,328
	6e »	»	2,336

ce qui fait, à partir de H^2O solide :

8,83 — 2,37 — 1,03 — 1,02 — 0,90 — 0,90,

et à partir de H^2O gaz :

14,92 —13,46 —12,12 —12,11 —11,99 —11,99.

Les formules des hydrates seraient donc

$SrCl^2,H^2O$, $SrCl^2,2H^2O$, $SrCl^2,4H^2O$, $SrCl^2,6H^2O$.

L'étude de la dissociation ne démontre très nettement que l'existence du premier $SrCl^2,H^2O$ et du dernier $SrCl^2,6H^2O$.

M. Lescœur a mesuré les tensions de ces deux hydrates de $+5°$ à $+100°$; M. Parreau s'est occupé seulement du second, de $+17°,2$ à $+55°$. Le Tableau suivant reproduit

(1) *Ann. Poggend.* (nouvelle série), t. I, p. 53.
(2) Thèse de doctorat ès sciences physiques. Paris, 1888. p. 72.
(3) *Thermochem. Unters*, t. III, p. 1568.

leurs résultats :

	$SrCl^2, H^2O$ (Lescœur).	$SrCl^2.6H^2O$ (1).	
		mm	
5°	»	1,7	»
10	»	2,4	»
15	»	3,9	»
20	$1^{mm},8$	5,6	4,0
30	»	11,0	11,0
35	»	»	17,0
40	$5^{mm},6$	20,1	23,0
80	$69^{mm},0$	192,0	»
100	$235^{mm},0$	409,0	»

Les déterminations s'arrêtant à $+100°$ ($P = 409^{mm}$ pour l'hydrate à $6H^2O$) il est impossible de savoir exactement, en traçant la courbe par points, à quelle température l'hydrate à $6H^2O$ a une tension de 760^{mm}. Cependant on voit nettement, par l'allure générale de la courbe, que ce point doit être situé entre 115° et 120°, soit au voisinage de 390°,5 observé (*fig.* 2). La donnée thermochimique de Thomsen étant $11^{Cal},99$ pour Q, on a

$$\frac{11990}{390,5} = 30,70,$$

c'est-à-dire un nombre bien voisin de 30 et qui concorde assez bien avec la loi générale.

On peut d'ailleurs vérifier les données de Thomsen en calculant Q par la formule de Clapeyron au moyen des tensions observées.

Si l'on prend les nombres de M. Perreau, les résultats sont peu concordants :

	Q Calculé.
	Cal
de $+20°$ à $+30°$	17,85
de $+30°$ à $+35°$	16,15
de $+35°$ à $+40°$	11,58

(1) La première colonne contient les nombres de M. Lescœur, la seconde ceux de M. Parreau.

ce qui ne permet pas de prendre une moyenne et indique un défaut de précision dans les mesures.

Avec les nombres de M. Lescœur, les résultats sont plus constants :

	Q Calculé. Cal
de + 5° à + 10°	10,79
de +10 à + 15	15,75
de +15 à + 20	11,99
de +20 à + 30	11,91
de +30 à + 40	11,55
de +40 à + 80	12,39
de +80 à +100	9,89
Moyenne	12,038

la valeur moyenne $12^{Cal},038$ diffère à peine du nombre de Thomson 11,990. Aussi, lorsque, partant de ce nombre, on cherche, par la formule de Clapeyron, à quelle température la tension de l'hydrate sera de 760°, on trouve 385° abs., c'est-à-dire un résultat qui se confond à peu près avec 390°,5 admis précédemment.

Enfin le quotient

$$\frac{12038}{385} = 31,26,$$

nombre qui est trop peu éloigné de 30,70 et même de 30 pour qu'il ne soit pas considéré comme une vérification de la loi.

Je ne parle pas des mesures faites par M. Frowein sur les tensions de l'hydrate à $6H^2O$, à des températures ne dépassant pas + 40°. Sa courbe ne saurait être prolongée jusqu'à 760^{mm}. Les valeurs de Q obtenues au moyen de ses nombres sont très concordantes, mais donneraient comme moyenne $+13^{Cal},505$, résultat fort différent de celui de Thomsen (+ 11,99). Il semblerait que M. Frowein a dissocié l'hydrate à $2H^2O$ (+ $13^{Cal},46$ d'après Thomson).

Quant à l'hydrate $SrCl^2$, H^2O, la tension 235^{mm} déterminée à 100° par M. Lescœur est trop éloignée de 760^{mm}

pour qu'on puisse, en traçant la courbe, avoir une idée de T'.

Il en est de même de la plupart des autres sels hydratés dont les tensions n'ont été déterminées, en général, qu'à des températures basses.

Cependant le phosphate de soude $PO^4Na^2H, 7H^2O$ (se dissociant en donnant PO^4Na^2H) peut donner lieu à un calcul du même genre que le précédent.

Les chaleurs de dissolution des deux sel anhydre et à $7H^2O$, sont, d'après les travaux de Person, Thomsen et Pfaundler, $+ 5^{Cal},10$ et $- 11^{Cal},00$. La différence $16^{Cal},10$ correspond à $7H^2O$ liq., soit, pour H^2O liq., $2^{Cal},300$, et pour H^2O gaz $11,950$, c'est-à-dire à peu près le même nombre que pour $SrCl^2, 6H^2O$ passant à $SrCl^2, H^2O$. T' doit donc se trouver encore à peine au-dessus de 100°.

La courbe des tensions d'efflorescence déterminée par M. Lescœur peut être prolongée graphiquement plus sûrement encore que la précédente (*fig.* 2); elle donne T' = 107° C. à 1° ou 2° près, soit 380° abs. Or

$$\frac{11950}{380} = 31,44,$$

si nous nous reportons aux valeurs des tensions trouvées par M. Lescœur en calculant Q d'après ces valeurs prises, depuis 0° jusqu'à 100°, de 20° en 20°, nous trouvons :

de 0° à 20°.....	11,96	
de 20 à 40.....	14,20	
de 40 à 60.	11,15	Moyenne : 11,67
de 60 à 80.....	10,26	
de 80 à 99.....	10,78	

Le quotient devient alors

$$\frac{11670}{380} = 30,71.$$

Enfin, en cherchant à quelle température la tension

deviendrait 760^{mm}, d'après les valeurs connues $Q = 11670$ et $P = 596^{mm}$ à 90°, on trouve

$$T' = 377°,9 \text{ abs.}, \qquad \text{soit} \qquad +104°,9 \text{ C.}$$

On peut donc conclure de là que la loi énoncée se vérifie encore d'une manière satisfaisante pour l'eau des sels hydratés, surtout si l'on tient compte de la difficulté que présente la mesure des tensions dans ce cas spécial, et aussi de ce fait que la chaleur de combinaison Q est rarement connue à 100^{Cal} près.

Comme vérification approchée, mais qui a quelque importance parce qu'il s'agit d'un hydrate très stable, on peut encore citer le cas de l'hydrate de chaux $Ca(OH^2)$ qui, d'après M. Le Chatelier (1) se décompose à + 535°, soit à 808° abs. sous la pression atmosphérique, et dont la chaleur de formation, à partir de CaO sol. et de H^2O gaz est de $+ 24^{Cal},75$ d'après M. Berthelot. On aura donc

$$\frac{Q}{T'} = \frac{24750}{808} = 30,63.$$

Il est vrai que la température $T' = 808°$ n'est certainement pas très exactement connue.

Il existe pourtant certains sels qui semblent fournir une valeur du quotient $\frac{Q}{T'}$ notablement supérieure à 30 ou 31, et voisine de 34; je citerai les hydrates de sulfate de cuivre à 5,3 et $1H^2O$.

D'après Thomsen (2), il faudrait admettre pour Q : 16120, 12910 et 13070.

D'après M. Lescœur (3), les tensions seraient :

Pour l'hydrate à $5H^2O$.....	638^{mm}	à	100°
» $3H^2O$.....	525	à	100
» H^2O.....	666	à	220

(1) Thèse de Doctorat ès sciences. Paris, 1887.
(2) *Thermochem. Untersch.*, t. III, p. 141.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. XLVI, 1887, p. 287.

ces tensions sont assez rapprochées de 760^{mm} pour que l'on puisse prolonger graphiquement les courbes et apprécier à 2° ou 3° près la valeur de T′ (*fig.* 2). On trouve ainsi respectivement, en degrés absolus,

$$T' = 378, \quad 380, \quad 496,$$

ce qui donnerait

$$\frac{Q}{T'} = 34{,}31, \quad 33{,}95, \quad 32{,}50,$$

mais il suffit d'examiner les 3 courbes (*fig.* 2) tracées au moyen des données de M. Lescœur pour reconnaître qu'elles sont d'une forme tout à fait irrégulière (¹). Ainsi la courbe $SO^4Cu + 5H^2O$ se confond d'abord avec celle de $SrCl^2 + 6H^2O$, puis va rejoindre celle de $PO^4Na^2H + 12H^2O$; de même les deux courbes

$$SO^4Cu + 5H^2O \qquad \text{et} \qquad SO^4Cu + 3H^2O$$

se rapprochent dans la partie haute et semblent devoir se croiser un peu au-dessous de 100°, ce qui est tout à fait anormal; enfin le point ($P = 666$ et $t = 220°$ C.) est manifestement inexact.

Bien plus, il semble que ces singularités ne sont pas dues à des erreurs de mesure, mais bien à la façon spéciale dont se comportent ces hydrates de sulfate de cuivre en cristaux. En effet, Thomsen a trouvé pour Q :

				cal
Pour la 1re	molécule	d'eau	(à l'état gazeux).....	16120
2e	»	»	.....	12910
3e	»	»	.....	12910
4e	»	»	.....	11840
5e	»	»	.....	13070

Bien que le fait ait été vérifié par M. Frowein dans ses mesures des tensions de dissociation de l'hydrate à $5H^2O$,

(¹) Ce qui rend impossible tout calcul de Q par la formule de Clapeyron; les valeurs trouvées varient du simple au double pour la même courbe.

je crois qu'il est absolument anormal que la dernière molécule soit fixée avec plus de force que la 4e et même que la 3e et la 2e. On retrouverait d'ailleurs la même exception dans l'étude des hydrates de sulfate de zinc (1) :

	Molécules.					
1re.	2e.	3e.	4e.	5e.	6e.	7e.
18144	12006	12006	11405	11838	11838	13077

c'est la 4e molécule qui est fixée avec le moins d'énergie. Enfin j'ai trouvé une anomalie du même genre en étudiant les hydrates de soude et de potasse (2), les premières fractions d'eau ajoutées à NaOH ou KOH dégageant moins de chaleur que les suivantes.

Ces faits sont exceptionnels et ne peuvent recevoir encore une explication complète. Ils sont peut-être dus à des changements de polymérisation, ou bien, comme M. Lescœur le suppose, à une absorption mécanique d'eau liquide à un certain moment par l'hydrate en partie effleuré à la surface des cristaux, l'eau hygroscopique étant alors comptée à tort comme de l'eau de cristallisation (3), et tous les raisonnements que nous pouvons faire sur les valeurs obtenues pour Q et pour T′ deviennent tout à fait douteux.

J'ai cherché à élucider cette question en reprenant les expériences de Thomsen au moyen du sulfate de cuivre, mais en le tamisant très finement et le déshydratant peu à peu, puis l'hydratant de nouveau, par un séjour plus ou moins prolongé dans une atmosphère sèche ou humide. Les résultats que j'ai obtenus sont assez différents de ceux

(1) Thomsen, *Thermochem. Untersch.*, t. III, p. 139.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 157 et 223.

(3) D'après M. Lescœur, des phénomènes du même genre se produisent pendant l'hydratation du gypse partiellement effleuré; une partie de l'eau fixée ne se combine pas immédiatement et reste pendant quelque temps à l'état d'eau hygroscopique.

de Thomsen. Les valeurs de Q (toujours rapportées à 18^g d'eau à l'état gazeux) seraient :

Pour la	1^e	molécule.....	17060
»	2^e	»	12815
»	3^e	»	12815
»	4^e	»	12390
»	5^e	»	11710

ce qui ferait disparaître l'anomalie signalée plus haut. En outre, si l'on admet que le point ($P = 638$ et $t = 100°$ C.) de M. Lescœur est à peu près exact, et par suite : $T' = 105°$C. environ, on aurait pour l'hydrate à $5H^2O$

$$\frac{11710}{378} = 30,97.$$

ce qui vérifie bien la loi énoncée.

Enfin les valeurs de T' seraient respectivement :

Pour l'hydrate à	$3H^2O$.....	140° C.
»	H^2O.....	277° C.

en supposant la loi vérifiée et prenant $Q = 12815$ et 17060 on aurait $\frac{Q}{T'} = 31,03$ et $31,02$.

Avec les données thermiques de Thomsen, on trouverait $31,26$ et $29,31$.

Ces résultats montrent, dans tous les cas, que l'on ne doit pas recueillir avec une confiance absolue les résultats anormaux fournis par les hydrates du sulfate de cuivre d'après les expériences de M. Lescœur, et que même dans le cas où l'on devrait les admettre, ils pourraient trouver une explication dans les anomalies que les mesures de Thomsen et aussi les particularités signalées dans leur dissociation paraissent indiquer (1).

(1) J'ai déjà fait remarquer que c'est précisément le sulfate de cuivre dont les combinaisons ammoniacales à $4\,AzH^3$ et $5\,AzH^3$ ont donné à M. Bouzat des quotients $\frac{Q}{T'}$ notablement plus élevés ($36,12$ et $39,25$) que la moyenne 32 fournie par les chlorures métalliques ammoniacaux.

En résumé, on voit que, pour les trois corps étudiés jusqu'ici, CO^2, AzH^3 et H^2O :

1° Le quotient $\frac{L+S}{T}$ a une valeur à peu près constante : 32 ou 30.

2° Le quotient $\frac{Q}{T'}$ a aussi sensiblement la même valeur : 32 dans les deux premiers cas, et 30 dans le 3e.

Tout au plus pourrait-on signaler comme complication que $\frac{Q}{T'}$ a généralement une valeur un peu supérieure à $\frac{L+S}{T}$, par exemple 33 au lieu de 32, 31 au lieu de 30; mais on peut à peine répondre de ces différences dans chaque cas particulier.

CHAPITRE II.

VÉRIFICATION DE LA PREMIÈRE PARTIE DE LA FORMULE

$$\frac{L+S}{T} = 30.$$

Pour les corps simples ou composés suivants, je me bornerai à vérifier la première formule $\frac{L+S}{T} = 30$, faute de données suffisantes pour appliquer la seconde.

Brome.

Regnault a donné

$$S = 7200 \qquad \text{et} \qquad S = 2600.$$

La température d'ébullition est + 59° C., soit 332° abs. (1).

On a donc

$$\frac{L+S}{T} = \frac{7200+2600}{332} = \frac{9800}{332} = 29,52.$$

(1) RAMSAY et YOUNG, *Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 453.

M. Berthelot a trouvé pour L un nombre un peu différent, 6990, mais qui ne modifie pas beaucoup le résultat

$$\frac{6990 + 2600}{332} = \frac{9590}{332} = 28,88.$$

Chlore.

La valeur de T a été mesurée par Regnault : $-33°,6$, soit $239°,4$ abs. Je l'ai déterminée de nouveau avec du chlore pur liquéfié au moyen de mes thermomètres à toluène. J'ai trouvé, pour 760^{mm}, un nombre à peine différent : $-34°,6$, soit $238°,4$ abs. que j'adopterai.

Les quantités L et S n'ont pas fait l'objet de déterminations directes. Dans sa *Thermochimie,* M. Berthelot admet

$$L = 5080, \qquad S = 2600, \qquad \text{soit} \qquad L + S = 7680,$$

la chaleur de liquéfaction du gaz étant calculée d'après celle du brome au moyen de la relation de Trouton, et S étant pris égal à la chaleur de solidification de Br^2 liq.

En adoptant ce nombre provisoirement, on aurait

$$\frac{L + S}{T} = \frac{7680}{238,4} = 32,21,$$

mais ce ne sont évidemment là que des valeurs approchées.

Il est probable, d'après les analogies, que la chaleur de solidification du chlore est un peu inférieure à celle du brome, comme celle-ci est inférieure à celle de l'iode. En admettant qu'il existe la même différence de l'un à l'autre des trois halogènes, on aurait pour Cl^2 : $S = 2200^{cal}$.

Quant à la valeur de L, elle peut être calculée très exactement au moyen des données fournies par M. Knietsch (1) qui a déterminé les tensions de vapeur du chlore. En appliquant à un grand nombre de ses résultats la formule de Clapeyron, j'ai obtenu des valeurs très concordantes

(1) *Ann. Chem. Lieb.*, t. CCLIX, 1890, p. 100.

dont la moyenne serait $L = 4970^{cal}$ à la température d'ébullition (1).

Par suite, la somme $(L + S)$ devient

$$2200 + 4970 = 7170^{cal},$$

et l'on obtient pour le chlore

$$\frac{L + S}{T} = \frac{7170}{238,4} = 30,07,$$

nombre bien voisin de ceux que donne le brome, soit 29,52 ou 28,88.

Iode.

La température d'ébullition T n'est pas connue avec certitude; cependant on admet généralement aujourd'hui, d'après Ramsay et Young, + 186° C., soit 459° abs.

S a été mesuré par Regnault : 2980.

Quant à L, le nombre de Favre, 6083, a toujours été considéré comme beaucoup trop faible, bien que cela ne soit pas absolument certain. M. Berthelot (2) préfère calculer L au moyen de la valeur 6990 qu'il a trouvée pour le brome et de la loi de Trouton. On obtient ainsi 9500 et 9612 (exactement 9451). La courbe des tensions de vapeur de Ramsay et Young fournirait (entre 169°,4 et 186°,4) : $L = 9780^{cal}$.

En adoptant provisoirement ce dernier nombre, on aurait

$$\frac{L + S}{T} = \frac{9780 + 2980}{459} = \frac{12760}{459} = 27,80,$$

valeur à peine inférieure aux deux précédentes.

---

(1) Ce nombre se confond presque avec celui que M. Berthelot a obtenu (5080) en appliquant la relation de Trouton, ainsi qu'on devait s'y attendre.

(2) *Thermochimie,* t. I, p. 20, et t. II, p. 15.

Glycol éthylénique.

Le point d'ébullition T est bien connu : $+197^{\circ}$ C., soit 470° abs.

J'ai trouvé pour S : 2660.

L a été mesuré par M. Louguinine, qui a obtenu d'abord 12060, puis, dans de nouvelles expériences qu'il considère comme plus exactes : 11835^{cal}.

On aurait donc

$$\frac{L+S}{T}=\frac{11835+2660}{470}=\frac{14495}{470}=30,84.$$

Triméthylcarbinol.

T est égal à $+82^{\circ},8$, soit $355^{\circ},8$ abs.

J'ai mesuré (L + S) en dissolvant directement dans l'eau les vapeurs de cet alcool, et retranchant du nombre obtenu la chaleur de dissolution de l'alcool solide à la même température. J'ai trouvé aussi

$$L+S=10978^{cal};$$

donc

$$\frac{L+S}{T}=\frac{10978}{355,8}=30,85.$$

Naphtaline.

$T=+218^{\circ}$ C., soit 491° abs.

$S=4544^{cal}$ d'après Alluard (1).

L a été calculé d'après les Tables dressées par J.-M. Crafts (2).

J'ai trouvé, entre $215^{\circ},8$ et $218^{\circ},4$: $L=10890^{cal}$.

Donc

$$\frac{L+S}{T}=\frac{10890+4544}{491}=\frac{15434}{491}=31,43.$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 438.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, 1883, p. 282.

Phénol.

T = + 183°, soit 456° abs.

S = 2343, d'après O. Pettersson.

L a été calculé d'après les Tables de M. Crafts : entre 181° et 183°, 19,

$$L = 11097,$$

d'où

$$\frac{L + S}{T} = \frac{11097 + 2343}{456} = \frac{13440}{456} = 29,48.$$

Aniline.

T = + 184°, soit 457° abs.

D'après les Tables des tensions de vapeur données par Raoult, L serait égal à 7827 entre 178° et 185°.

Mais les nombres sont très différents lorsqu'on a recours aux courbes publiées par Ramsay et Young (9740^{cal}) et par Crafts (10570^{cal}). Tout récemment, M. Louguinine (1) vient de trancher la question par une mesure directe de L. Il a trouvé 9702^{cal}, valeur qui se confond presque avec celle que j'avais calculée au moyen des nombres de Ramsay et Young.

J'ai cherché à déterminer S par la méthode ordinaire qui consiste à plonger dans l'eau du calorimètre vers + 15° un flacon contenant de l'aniline portée préalablement dans trois expériences séparées :

A une température bien inférieure au point de fusion ;

A une température à peine inférieure au point de fusion ;

A une température à peine supérieure au point de fusion, l'aniline fondant exactement à — 7°,03 C.

J'ai obtenu ainsi :

Chaleur spécifique liquide.....	Cl = 0.484
Chaleur spécifique solide.....	Cs = 0,736
Chaleur de solidification moléculaire...	S = 1,948

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, p. 105.

Dès lors :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{9702+1948}{457} = \frac{11650}{457} = 25,50,$$

ce qui est une valeur trop faible.

Mais en même temps on remarque que Cs est environ $\frac{3}{2} \times Cl$, alors que pour tous les autres corps on a :

$$Cs < Cl$$

Cette anomalie s'explique donc aisément. Les cristaux d'aniline, parfaitement secs cependant et maintenus pendant une heure à $-22°$, retiennent encore une grande partie de leur chaleur de fusion, d'où il suit que la valeur de S, trouvée dans les expériences précédentes, est notablement trop faible (¹).

On peut avoir une idée de l'importance de cette cause d'erreur en remarquant que la paratoluidine, qui fond à $+40°$ C., et pour laquelle cette incertitude ne peut par conséquent pas exister, a une chaleur de fusion de 4270 (moyenne des déterminations de MM. Battelli et Demerliac). En raison de la grande analogie qui existe ici entre ce composé et l'aniline, on peut calculer proportionnellement au poids moléculaire, ce qui donne, pour l'aniline,

$$S = 3971^{cal},$$

au lieu de 1948. La valeur trouvée est donc la moitié de la valeur réelle.

(¹) Depuis longtemps, M. Berthelot a signalé un fait analogue pour l'hydrate de chloral, pour les corps cireux et résineux; ces substances n'arrivent à un état solide définitif qu'après un temps très long; et pratiquement, il n'est guère possible d'opérer sur des échantillons d'aniline (point de fusion $= -7°,03$) solidifiée depuis longtemps. Beaucoup de sels sont dans le même cas lorsqu'ils ont été récemment fondus.

Ce nombre 3710 donnerait

$$\frac{L+S}{T} = \frac{9702+3971}{457} = \frac{13673}{457} = 29,92,$$

ce qui s'accorde bien avec ma relation.

Et cet exemple montre que l'on devra accueillir avec quelques réserves les valeurs de la chaleur de solidification S des corps dont le point de fusion est voisin de 0° C. et surtout inférieur à 0°, parce que, dans tous les cas de ce genre, il a été impossible de maintenir pendant longtemps le corps solidifié à l'état solide et de connaître la véritable chaleur spécifique. Il est possible que la même observation s'applique aux deux composés suivants, pour lesquels il semble que $\frac{L+S}{T}$ donne une valeur un peu inférieure à 28, et qui, précisément, ont un point de fusion voisin de 0° C., et de grandes analogies avec l'aniline.

Benzène.

T = + 80° C., soit 353° abs.

S = 2270 d'après O. Pettersson (1), ou 2346 d'après Fischer, ou 2369 d'après M. Demerliac (2).

L pourrait être calculé d'après la courbe des tensions de vapeurs donnée par divers auteurs et plus récemment par Young. On trouverait entre :

$$\left.\begin{array}{ll} 70° \text{ et } 80°... & L = 7685 \\ 80° \text{ et } 90°... & L = 7571 \end{array}\right\} \text{ moyenne : } L = 7628 \text{ à } 80° \text{ C.,}$$

ce qui donne :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{7628+2270}{353} = \frac{9858}{353} = 28,04 \text{ (Pettersson)},$$

» » » 28,26 (Fischer),

» » » 28,32 (Demerliac).

(1) *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXIV, p. 161.

(2) Thèse doctorat ès sciences. Paris, 1898, p. 30.

Mais, d'autre part, Regnault, puis Schiff, et, en dernier lieu, M. Louguinine, ont obtenu pour L, par des mesures directes, des nombres un peu plus faibles, tels que 7285^{cal}.

Il est vrai que Raoult a trouvé, par certaines méthodes de calcul (qui, d'ailleurs, font intervenir le coefficient différentiel $\frac{dp}{dt}$ de Regnault), un nombre plus élevé : 7815^{cal} (1).

Avec la valeur la plus faible, 7285, on aurait

$$\frac{7285 + 2270}{353} = \frac{9555}{353} = 27,07 \text{ (Pettersson)},$$

» » 27,28 (Fischer),

» » 27,35 (Demerliac).

Je me suis demandé si ce résultat ne proviendrait pas de ce que les nombres 2270, 2346, 2369 trouvés pour S seraient trop peu élevés, et cela pour les raisons données plus haut, et je me suis reporté aux Mémoires des auteurs qui ont fait ces déterminations.

La méthode spéciale (solidification du liquide surfondu) employée par O. Pettersson, dispense de connaître les chaleurs spécifiques, mais elle doit nécessairement conduire à des valeurs de S trop faibles lorsque l'état solide obtenu immédiatement n'est pas définitif; en outre, une partie du corps peut rester liquide.

MM. Fischer et Demerliac ont opéré par le procédé classique; mais aussi la chaleur spécifique qu'ils trouvent pour l'état solide : 0,310 et 0,324 paraît beaucoup trop voisine de la chaleur spécifique solide :

$$0,317 + 0,003 \times t$$

donnée par M. Ferche (2).

---

(1) *Tonométrie*, p. 16. Collection *Scientia*.

(2) *Wiedem. Ann.* t. XLIV, 1891, p. 265.

Il semble donc bien que nous nous trouvons encore en présence d'une substance qui ne prend pas immédiatement son état définitif au moment de la solidification.

Il suffirait d'ailleurs d'admettre que L = 2600 (au lieu de 2270, 2346 ou 2369) pour obtenir, avec L = 2785, un quotient égal à 28.

Nitrobenzène.

T = 210°,6 C. soit : 483°,6 d'après M. Louguinine (1).

S = 2743, d'après O. Pettersson.

L, calculé d'après les tensions de vapeur données par Raoult (2), serait

$$\text{entre } 200^\circ \text{ et } 210^\circ : L = 11157^{cal},$$

d'où il résulte

$$\frac{L + S}{T} = \frac{11157 + 2743}{483,6} = \frac{13900}{483,6} = 28,75$$

ce qui vérifie bien ma relation.

Mais il est probable que les deux valeurs de L et de S sont inexactes et en sens inverse.

En effet, M. Louguinine vient de mesurer directement L et a trouvé seulement : 9735^{cal}, nombre qu'il y a lieu de considérer comme plus exact que 11157, en raison des soins que ce savant apporte à ces déterminations.

Si l'on conservait S = 2743, on aurait :

$$\frac{9735 + 2743}{T} = 25,80,$$

ce qui est une valeur beaucoup trop faible.

Je crois que le nombre 2743 donné par Pettersson est sujet aux mêmes critiques que ses autres déterminations faites par sa méthode spéciale, et que la véritable chaleur de fusion moléculaire de ce corps doit être voisine de 3900^{cal}, comme pour l'aniline, ce qui donnerait 28,20.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, p. 105.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.* 6e série, t. XX, p. 318.

Bibromure d'éthylène.

La valeur de L a été déterminée par M. Berthelot (1) qui a trouvé $8^{Cal},20$ directement. Cependant, celle qu'on déduirait par la formule de Clapeyron, d'après les tensions de vapeurs mesurées par Regnault, serait un peu plus élevée: $L = 8^{Cal},85$ entre 130° et 140°. La différence est faible. Je crois qu'on doit préférer ce dernier nombre, la plupart des chaleurs de volatilisation mesurées directement pour les corps dont le point d'ébullition est notablement supérieur à 100° ayant été trouvées trop faibles, surtout avec l'appareil de M. Berthelot. La connaissance de S est due à M. Demerliac (2), qui a obtenu 2,543.

On aura donc :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{11393}{404} = 28,20.$$

Oxalate de méthyle.

Une partie de la courbe des tensions de vapeur, au voisinage du point d'ébullition, est bien connue par les expériences de Crafts. En calculant L, de 162°,13 C., à 164°,45 C., pour des pressions de 720^{mm} à 770^{mm}, on trouve : $11^{Cal},864$.

La chaleur de dissolution est $2^{Cal},24$, et doit être très voisine de la chaleur de fusion. En prenant $S = 2,24$ approximativement, on a :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{14104}{437} = 32,27.$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 137.

(2) Thèse, p. 31. Ici les deux chaleurs spécifiques Cl et Cs sont respectivement 0,176 et 0,108, c'est-à-dire que le rapport est à peu près normal. Si donc le nombre 2543 est trop faible, la différence avec la valeur réelle doit être très petite.

Chloral.

La valeur de $L = 7^{Cal},63$ a été mesurée par M. Berthelot (1).

Quant au calcul de S, il peut se faire approximativement de la manière suivante : pour l'hydrate de chloral, S est égal à $5^{Cal},50$; or, la chaleur de fusion de l'eau est $1,43$. En retranchant, il vient $S = 4,07$, qui doit représenter à peu près la chaleur de solidification du chloral anhydre, $T = 372,1$. On a donc

$$\frac{L+S}{T} = \frac{11700}{372,1} = 31,44.$$

Acide butyrique.

L a été mesurée directement par M. Berthelot (2), et trouvée égale à $10^{Cal},10$. M. Guillot (3) a trouvé $S = 2,47$. Le point d'ébullition est 436° abs. On aura donc

$$\frac{L+S}{T} = \frac{12570}{436} = 28,84.$$

Acide formique.

M. Berthelot a trouvé $L = 4^{Cal},77$. Plus récemment, Mlle Marshall (4) a obtenu $5^{Cal},536$.

Pour S, M. Berthelot donne $2^{Cal},42$. Raoult (5) prend $2^{Cal},557$.

Le point d'ébullition étant 373°, on aurait, en combinant les données précédentes deux à deux, les quatre

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, 1877, t. XII, p. 543.
(2) *Agenda du Chimiste*, 1898, p. 249.
(3) Thèse, École de Pharmacie de Montpellier, 1897.
(4) *Comptes rendus*, t. CXXII, juin 1896.
(5) *Cryoscopie*, p. 73. Collection *Scientia*.

résultats suivants :

$$\frac{L+S}{T} = \frac{4770+2420}{373} = 19,27,$$

$$= \frac{4770+2557}{373} = 19,64,$$

$$= \frac{5536+2420}{373} = 21,33,$$

$$= \frac{5536+2557}{373} = 21,43.$$

Ces nombres sont tous beaucoup plus faibles que les précédents.

Mais il y a lieu de les corriger, ainsi que le faisait déjà remarquer Trouton en 1884, à cause de la condensation de la vapeur de l'acide formique au point d'ébullition. Cette vapeur n'est pas $CH^2O^2 = 46$, mais $(CH^2O^2)^n$.

La valeur de n se déduit des expériences anciennes de Bineau : $n = 1,34$. Il faudrait donc multiplier L par 1,34, ce qui donnerait pour $\frac{L+S}{T}$:

$$23,62, \quad 23,99, \quad 26,37, \quad 26,74.$$

Enfin Raoult (1) pense que ce coefficient, 1,34, est un peu faible, et propose de lui substituer 1,55, d'après ses expériences. On aurait alors :

$$26,31, \quad 26,67, \quad 29,49, \quad 29,86.$$

Le dernier nombre, qui se trouve ainsi déduit des données les plus récentes et les plus certaines, vérifie complètement la loi énoncée; on remarquera qu'il est très voisin de celui que donne l'acide butyrique, 28,84, et l'eau, 29,71.

Acide acétique.

La valeur de S, donnée par M. Berthelot, est 2,53. Raoult préfère un nombre à peine supérieur, 2,592, que j'adopterai (1).

(1) *Tonométrie*, p. 50. Collection *Scientia*.
(2) *Cryoscopie*, p. 73. Collection *Scientia*.

M. Berthelot donne L = 5,09. Cependant Mlle Marshall a trouvé récemment 5,82. Le point d'ébullition est 390° abs.

En prenant 2,592 et 5,82, on aurait

$$\frac{L+S}{T} = 21,57.$$

Mais il y a lieu de faire la même remarque que pour l'acide formique au sujet de la condensation partielle des molécules au point d'ébullition. La molécule est en réalité $(C^2H^4O^2)^{1,65}$, d'après les expériences les plus récentes de Ramsay et Young et de Raoult; on aurait donc :

$$\frac{5820 \times 1,65 + 2592}{390} = 31,27.$$

On arriverait d'ailleurs à un résultat sensiblement identique par deux autres méthodes :

1° M. Berthelot donne : $L = 5^{Cal},09$ et $S = 2^{Cal},53$.

En outre, d'après ses mesures, la différence entre la chaleur de formation des vapeurs d'acide acétique prises à 120° (molécules en partie condensées) et à 250° (molécules simples) serait $5^{Cal},20$.

Ce nombre 5,20 exprimerait donc à peu près l'énergie qui correspond à la dissociation des molécules en partie condensées (en réalité un peu plus). La somme :

$$5090 + 2530 + 5200,$$

soit 12810, divisée par T = 390, donne 32,84;

2° Les tensions des vapeurs de l'acide acétique ont été mesurées très exactement par Raoult et Ramsay, Young et Thomas, au voisinage du point d'ébullition normal. On peut en déduire, par la formule de Clapeyron, la valeur de L rapportée aux molécules en partie condensées. J'ai trouvé ainsi $L = 8^{Cal},778$ ou 9,744 en partant soit des données de Raoult, soit de celles de Ramsay, Young et Thomas, entre 110° et 120° C. En combinant ces

nombres avec la valeur de S = 2,592, de Raoult, on aurait

$$\frac{L+S}{T} = 29,15 \quad \text{ou} \quad 31,63,$$

résultats très voisins des précédents.

Les calculs précédents portent sur 19 substances absolument différentes, et dont les points d'ébullition s'écartent beaucoup les uns des autres. Ce sont les seules que j'aie pu noter comme ayant à la fois une chaleur de solidification moléculaire S, une chaleur de vaporisation L, et une condensation moléculaire à peu près exactement connues. On voit que pour tous ces corps, simples ou composés, la valeur du quotient $\frac{L+S}{T}$ est comprise entre 28 et 32 ; on pourra donc écrire très sensiblement :

$$\frac{L+S}{T} = 30,$$

l'erreur commise, en adoptant cette valeur uniforme, ne dépassant pas $\frac{1}{15}$.

On pourrait encore étendre les calculs précédents à un certain nombre de substances dont la chaleur de solidification seule est connue approximativement et dont il serait possible d'évaluer à peu près la chaleur de volatilisation L d'après la loi de Trouton, ou, ce qui est la même chose, d'après la remarque de Dalton :

A des distances égales de leurs points d'ébullition sous la pression atmosphérique, tous les liquides ont sensiblement la même tension de vapeur.

Car j'ai fait remarquer précédemment que cet énoncé de Dalton n'est qu'une forme de la loi de Trouton.

Examinons par exemple la paratoluidine.

La valeur de S est connue. M. Battelli a donné : 4210^{cal}, et M. Demerliac : 4330^{cal}, nombres assez concordants, dont la moyenne est 4270^{cal} (1).

(1) Il y a lieu de penser que cette valeur n'est pas trop faible, car

Pour avoir une idée de L, on remarquera que :

La paratoluidine bout à 471° abs. sous la pression de 760^{mm}.
L'essence de tébébenthine à 432° abs. » »

D'autre part, ce dernier corps a une tension de 600^{mm} à 423° abs., soit à 432° — 9; dès lors, et suivant la remarque de Dalton, on aurait, pour la paratoluidine, une tension de 600^{mm} à

$$471° - 9 = 462° \text{ abs.}$$

On a ainsi deux points de la courbe, et l'équation de Clapeyron permet de calculer L. On trouve

$$L = 11350^{cal}.$$

Or

$$\frac{L + S}{T} = \frac{11350 + 4270}{471} = 33,16,$$

nombre bien voisin de la moyenne 30.

Cependant la valeur ainsi calculée : 11350^{cal} pour L doit être un peu trop élevée, car M. Louguinine vient de déterminer directement la chaleur de vaporisation de l'orthotoluidine et a obtenu : $L = 10174^{cal}$. Ces deux corps étant aussi analogues que possible, et ayant le même point d'ébullition, il serait permis d'admettre la même valeur pour la paratoluidine; ce nombre donnerait

$$\frac{L + S}{T} = \frac{10174 + 4270}{471} = 30,66,$$

ce qui vérifie encore mieux ma relation.

La naphtylamine La donné à M. Demerliac : $S = 3146^{cal}$ et à M. Battelli : 2774^{cal}. D'après la remarque de Daltron et en calculant ensuite par l'équation de Clapeyron, on trouverait : $L = 17090^{cal}$.

M. Demerliac a trouvé pour Cl : 0,643 et pour Cs : 0,399, nombres qui sont bien dans le rapport habituel.

M. O. Pettersson a obtenu, par sa méthode spéciale : S = 3629, nombre sensiblement plus faible, ce qui montre bien le défaut du procédé.

D'où

$$\frac{L+S}{T} = \frac{17090+2774}{577} = 34,42,$$

L'écart avec la valeur extrême 32 que j'ai admise est tellement faible qu'il n'est pas impossible de l'attribuer à l'incertitude des données expérimentales.

J'en dirai autant du cas du cadmium pour lequel on peut aussi obtenir un résultat approché au moyen de la valeur connue de S ($2^{Cal},60$) et de cette observation de M. Barus que le point d'ébullition est modifié de 1° pour une variation de pression de 9^{mm}. Le point d'ébullition normal est d'ailleurs 778° C., soit 1051° abs. d'après M. Daniel Berthelot.

La formule de Clapeyron appliquée aux données

$$T = 1051°, \quad T' = 1050°,$$
$$p = 760^{mm}, \quad p' = 751^{mm}$$

fournit : $L = 26^{Cal},164$ pour Cd^2.

On aurait donc

$$\frac{L+S}{T} = \frac{26164+2600}{1051} = 27,37,$$

qui ne s'écarte de la limite inférieure 28 que d'une quantité négligeable, étant donné le peu de certitude du point de départ.

Mais il deviendrait tout à fait imprudent de s'engager plus loin dans cette voie en cherchant à étendre des calculs de ce genre à des corps comme le soufre, et même le mercure ou le zinc dont les poids moléculaires n'ont sans doute pas une valeur normale au point d'ébullition, ou bien comme l'anhydride sulfurique, l'hydrate de chloral, l'anhydride azotique, qui, d'après les faits connus, éprouvent au moment de l'ébullition des changements allotropiques ou des décompositions, de sorte que la signification de L devient obscure. Pour ces corps il est préférable d'envisager le problème en sens inverse, de supposer

vérifier la loi

$$\frac{L - S}{T} = 30,$$

d'après les exemples précédents, et, comparant alors la valeur calculée pour L + S avec la valeur expérimentale. de chercher à en déduire le poids moléculaire ou la connaissance des phénomènes anormaux qui se produisent au moment de l'ébullition. Je reviendrai plus loin sur ce sujet dans la troisième partie de cette étude.

Quant à la vérification de la seconde partie de la loi

$$\frac{L + S + C}{T'} = \frac{Q}{T'} = 30,$$

elle est impossible pour la plupart des corps que je viens de passer en revue, à l'exception des trois premiers, parce qu'on n'a pas étudié la dissociation de leurs combinaisons. Notons seulement que pour toutes ces combinaisons connues, Q est toujours supérieur à L + S, c'est-à-dire que C est toujours positif, de même que T' est toujours supérieur à T, c'est-à-dire que $T' - T = \theta$ est aussi constamment positif. La vérification de la relation $\frac{L + S}{T} = 30$ et par suite $\frac{Q}{T'} = 30$, résulte d'ailleurs suffisamment de toutes les conséquences que j'aurai à énoncer.

On peut encore remarquer que, puisque M. Le Chatelier a établi et qu'il résulte des formules de la thermodynamique que l'on doit avoir

$$\frac{Q}{T'} = \frac{Q_1}{T'_1},$$

il suffit de vérifier la seconde partie de la loi pour un seul corps; or j'ai montré qu'elle est parfaitement démontrée pour le cas de l'ammoniac et même pour l'eau et l'anhydride carbonique. On doit donc la considérer comme tout à fait générale.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVIII (7e SÉRIE).

Pages.

Étude de quelques sels d'uranium; par M. OECHSNER DE CONINCK 5

Recherches sur quelques sels complexes de l'osmium hexavalent; par M. L. WINTREBERT 15

Étude expérimentale de la propagation de la chaleur par convection dans un cylindre d'eau à axe vertical chauffé ou refroidi par sa surface latérale. Application à la détermination de la température du maximum de densité de l'eau et des solutions aqueuses; par M. L.-C. DE COPPET. 145

Étude spectrophotométrique de quelques électrolytes en solution; par M. P. VAILLANT 213

Méthode de dosage volumétrique du tannin et analyse des bois et extraits tanniques; par M. Albert THOMPSON 282

L'ionisation des gaz; par M. P. LANGEVIN 289

Sur une relation simple entre la chaleur moléculaire de solidification et la température d'ébullition; par M. DE FORCRAND 384

Sur l'essence de *Calamintha Nepeta*, dite *essence de Marjolaine* dans le midi de la France; par MM. P. GENVRESSE et E. CHABLAY 422

Détermination des points d'ébullition du cuivre et du zinc; par M. FÉRY 428

Pages.

Errata..... 432

Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz; par M. P. LANGEVIN..... 433

Sur une relation simple entre la chaleur moléculaire de solidification et la température d'ébullition; par M. DE FORCRAND..... 531

Table des matières du Tome XXVIII de la 7e série..... 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-HUIT DE LA 7e SÉRIE.

32888 Paris.— Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.